

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-327013

(P2002-327013A)

(43) 公開日 平成14年11月15日 (2002. 11. 15)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード [*] (参考)
C 0 8 F 20/22		C 0 8 F 20/22	2 H 0 2 5
22/40		22/40	4 J 0 3 2
32/00		32/00	4 J 1 0 0
34/00		34/00	
C 0 8 G 61/12		C 0 8 G 61/12	
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 26 頁) 最終頁に続く			

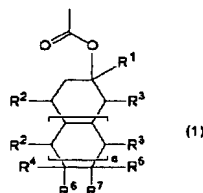
(21) 出願番号	特願2002-50829 (P2002-50829)	(71) 出願人	000002060 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(22) 出願日	平成14年2月27日 (2002. 2. 27)	(71) 出願人	000005821 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
(31) 優先権主張番号	特願2001-53664 (P2001-53664)	(71) 出願人	000002200 セントラル硝子株式会社 山口県宇部市大字沖宇部5253番地
(32) 優先日	平成13年2月28日 (2001. 2. 28)	(74) 代理人	100079304 弁理士 小島 隆司 (外1名)
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
(31) 優先権主張番号	特願2001-53669 (P2001-53669)		
(32) 優先日	平成13年2月28日 (2001. 2. 28)		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 高分子化合物、レジスト材料及びパターン形成方法

(57) 【要約】

【解決手段】 式(1)の基を含有する高分子化合物。

【化1】



(R¹~R³はH、F又はアルキル基又はフッ素化されたアルキル基、R⁴及びR⁵はH又はF、R⁶及びR⁷はH、F又はアルキル基又はフッ素化されたアルキル基、R⁸及びR⁹のうち少なくとも一方は一個以上のFを含む。aは0又は1。)

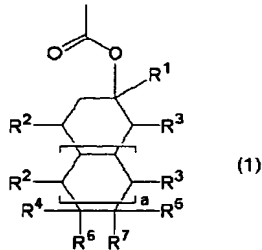
【効果】 本発明のレジスト材料は、高エネルギー線に感応し、特に170nm以下の波長における感度が優れている上、レジストの透明性が向上し、優れたプラズマエッチング耐性を有する。

1

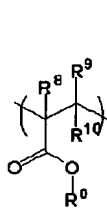
【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で示される基を含有することを特徴とする、重量平均分子量1,000～500,000の高分子化合物。

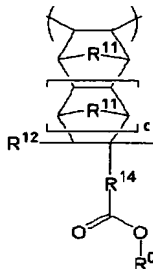
【化1】



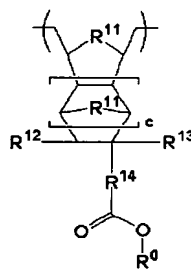
(式中、 $R^1 \sim R^3$ は水素原子、フッ素原子、又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基である。 R^2 及び R^3 は環を形成してもよく、その場合は酸素、硫黄、窒素等のヘテロ原子を含んでもよい炭素数1～20のアルキレン基を表す。 R^4 及び R^5 は水素原子又はフッ素原子である。 R^6 及び R^7 は水素原子、フッ素原子又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基であり、 R^6 及び R^7 のうち少なくとも一方は一個以上のフッ素原子を含む。 R^6 と R^7 は環を形成してもよく、その場合は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキレン基又はフッ素化されたアルキレン基を表す。 a は0又は1である。 b は1～4の整数である。)



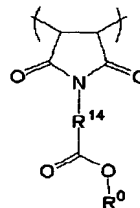
(2-1)



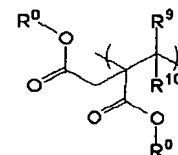
(2-2)



(2-3)



(2-4)



(2-5)

(式中、 R^8 は請求項1中の式(1)又は請求項2中の式(1a)で示される基を示す。 $R^8 \sim R^{10}$ は水素原子、フッ素原子、又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基である。 R^{11} はメチレン基、酸素原子、又は硫黄原子を示す。 R^{12} 及び R^{13} は水素原子、メチル基、又は CH_2CO_2 を示す。 R^{14} は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、又は置換アルキル基である。 R^{15} は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキレン基又はフッ素化されたアルキレン基である。 c は0又は1である。)

【請求項4】 請求項1乃至請求項3のいずれか1項に記載の高分子化合物を含むことを特徴とするレジスト材料。

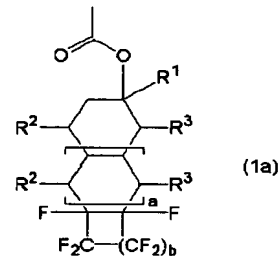
【請求項5】 (A)請求項1乃至請求項3のいずれか1項に記載の高分子化合物、(B)有機溶剤、(C)酸

2

* 岐状もしくは環状のアルキレン基又はフッ素化されたアルキレン基を表す。 a は0又は1である。)

【請求項2】 下記一般式(1a)で示される基を含有することを特徴とする請求項1記載の高分子化合物。

【化2】



(式中、 $R^1 \sim R^3$ は水素原子、フッ素原子、又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基である。 R^2 と R^3 は環を形成してもよく、その場合は酸素、硫黄、窒素等のヘテロ原子を含んでもよい炭素数1～20のアルキレン基を表す。 a は0又は1である。 b は1～4の整数である。)

【請求項3】 下記一般式(2-1)～(2-5)に示されるいずれかの部分構造を有することを特徴とする請求項1に記載の高分子化合物。

【化3】

発生剤を含有することを特徴とする化学増幅ポジ型レジスト材料。

【請求項6】 更に塩基性化合物を含有する請求項5記載のレジスト材料。

【請求項7】 更に溶解阻止剤を含有する請求項5又は請求項6記載のレジスト材料。

【請求項8】 (1)請求項4乃至7のいずれか1項に記載のレジスト材料を基板上に塗布する工程と、(2)次いで加熱処理後、フォトマスクを介して波長100～180nm帯又は1～30nm帯の高エネルギー線で露光する工程と、(3)必要に応じて加熱処理した後、現像液を用いて現像する工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法。

【請求項9】 前記高エネルギー線がF₂レーザー、Ar₂レーザー、又は軟X線であることを特徴とする請求項8記載のパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、微細加工技術に適したレジスト材料、特に化学増幅レジスト材料のベースポリマーとして有用な高分子化合物並びにこれを含有するレジスト材料及びこれを用いたパターン形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】近年、LSIの高集積化と高速度化に伴い、パターンルールの微細化が求められている。微細化が急速に進歩した背景には投影レンズの高NA化、レジストの性能向上、短波長化が挙げられる。レジストの高解像度化及び高感度化に関しては、光照射によって発生する酸を触媒とした化学増幅ポジ型レジスト材料は優れた性能を有するものであり、遠紫外線リソグラフィーにおいて特に主流なレジスト材料になった（特公平2-27660号、特開昭63-27829号公報等に記載）。また、i線（365nm）からKrF（248nm）への短波長化は大きな変革をもたらし、KrFエキシマレーザー用レジスト材料は0.30ミクロンプロセスに始まり、0.25ミクロンルールを経て、現在0.18ミクロンルールの量産化への適用へと展開している。更には、0.15ミクロンルールの検討も始まっており、微細化の勢いはますます加速されている。

【0003】ArF（193nm）では、デザインルールの微細化を0.13μm以下にすることが期待されているが、ノボラックやポリビニルフェノール系等の従来用いられていた樹脂が193nm付近に非常に強い吸収を持つため、レジスト用のベース樹脂として用いることができない。そこで透明性と必要なドライエッチング耐性の確保のため、アクリルやシクロオレフィン系の脂環族系の樹脂が検討された（特開平9-73173号、特開平10-10739号、特開平9-230595号公報、WO97/33198）。

【0004】F₂（157nm）に関しては0.10μm以下の微細化が期待されているが、透明性の確保がますます困難になり、ArF用ベースポリマーであるアクリル樹脂では全く光を透過せず、シクロオレフィン系においてもカルボニル結合を有するものは強い吸収を持つことがわかった。また、KrF用ベースポリマーのポリビニルフェノールについては、160nm付近に吸収のウィンドウがあり、若干透過率が向上するものの、実用的なレベルにはほど遠いことが判明した。

【0005】本発明は上記事情に鑑みなされたものであり、300nm以下、特にF₂（157nm）、KrF（248nm）、KrAr（134nm）、Ar₂（126nm）等の真空紫外光における透過率に優れたレジスト材料、特に化学増幅レジスト材料のベースポリマーとして有用な新規高分子化合物並びにこれを含むレジ

スト材料及びこれを用いたパターン形成方法を提供することを目的とする。

【0006】

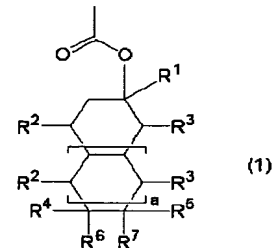
【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本発明者は上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、含フッ素脂環式ユニットを有するエステル基をベースポリマー中に導入することにより、透明性が飛躍的に向上する上にドライエッチング耐性も確保できるレジスト材料、特に化学増幅レジスト材料が得られること知見し、本発明をなすに至ったものである。

【0007】即ち、本発明は下記の高分子化合物、レジスト材料及びパターン形成方法を提供する。

請求項1：下記一般式（1）で示される基を含有することを特徴とする、重量平均分子量1,000～500,000の高分子化合物。

【0008】

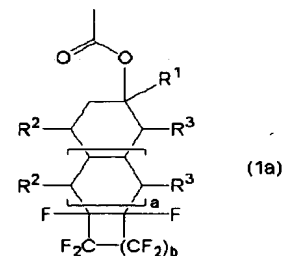
【化4】



（式中、R¹～R³は水素原子、フッ素原子、又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基である。R²及びR³は環を形成してもよく、その場合は酸素、硫黄、窒素等のヘテロ原子を含んでもよい炭素数1～20のアルキレン基を表す。R⁴及びR⁵は水素原子又はフッ素原子である。R⁶及びR⁷は水素原子、フッ素原子又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基であり、R⁶及びR⁷のうち少なくとも一方は一個以上のフッ素原子を含む。R⁶とR⁷は環を形成してもよく、その場合は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキレン基又はフッ素化されたアルキレン基を表す。aは0又は1である。）

請求項2：下記一般式（1a）で示される基を含有することを特徴とする請求項1記載の高分子化合物。

【化5】



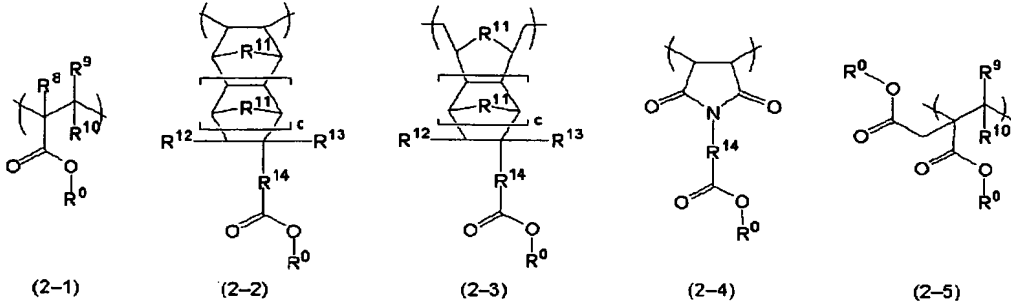
【0009】（式中、R¹～R³は水素原子、フッ素原

子、又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基である。R¹とR³は環を形成してもよく、その場合は酸素、硫黄、窒素等のヘテロ原子を含んでもよい炭素数1～20のアルキレン基を表す。aは0又は1である。bは1～4の*

* 整数である。）

請求項3：下記一般式(2-1)～(2-5)に示されるいずれかの部分構造を有することを特徴とする請求項1に記載の高分子化合物。

【化6】



(式中、R⁰は請求項1中の式(1)又は請求項2中の式(1a)で示される基を示す。R⁹～R¹⁰は水素原子、フッ素原子、又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基である。R¹¹はメチレン基、酸素原子、又は硫黄原子を示す。R¹²及びR¹³は水素原子、メチル基、又はCH₂CO₂R¹⁵を示す。R¹⁴は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、又は置換アルキル基である。R¹⁵は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキレン基又はフッ素化されたアルキレン基である。cは0又は1である。)

請求項4：請求項1乃至請求項3のいずれか1項に記載の高分子化合物を含むことを特徴とするレジスト材料。

請求項5：(A)請求項1乃至請求項3のいずれか1項に記載の高分子化合物、(B)有機溶剤、(C)酸発生剤を含有することを特徴とする化学増幅ポジ型レジスト材料。

請求項6：更に塩基性化合物を含有する請求項5記載のレジスト材料。

請求項7：更に溶解阻止剤を含有する請求項5又は請求項6記載のレジスト材料。

請求項8：(1)請求項4乃至7のいずれか1項に記載のレジスト材料を基板上に塗布する工程と、(2)次いで加熱処理後、フォトマスクを介して波長100～180nm帯又は1～30nm帯の高エネルギー線で露光する工程と、(3)必要に応じて加熱処理した後、現像液を用いて現像する工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法。

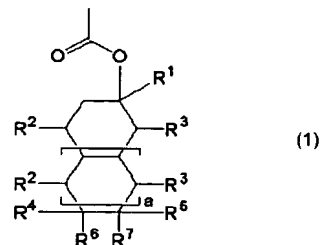
請求項9：前記高エネルギー線がF₂レーザー、Ar₂レーザー、又は軟X線であることを特徴とする請求項8記載のパターン形成方法。

【0010】本発明者の検討によれば、157nm付近の透過率を向上させる方法としては、カルボニル基や炭素-炭素間二重結合の数の低減化も一つの方法と考えられるが、ベースポリマー中へのフッ素原子の導入も透過

率向上に大きく寄与することがわかってきた。実際、ポリビニルフェノールの芳香環にフッ素を導入したポリマーは実用的に近い透過率を得ることができた。しかしながら、このベースポリマーはF₂レーザーのような高エネルギー光の照射によりネガ化が進行することが顕著になり、レジストとしての実用化は難しいことが判明した。これに対し、アクリル系樹脂やノルボルネン誘導体由来の脂肪族環状化合物を主鎖に含有する高分子化合物にフッ素を導入したポリマーは、吸収が低く抑えられるうにネガ化の問題も解決できることがわかった。特に、本発明のようにエステル側鎖に含フッ素脂環式ユニットを導入したポリマー類は157nm付近での透過率が高い上に、優れたドライエッチング耐性を有することが判明した。

【0011】以下、本発明について更に詳しく説明する。本発明に係わる高分子化合物は、下記一般式(1)で示される基を有する重量平均分子量1,000～500,000のものである。

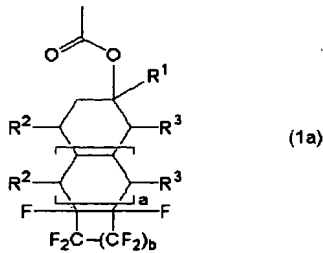
【化7】



(式中、R¹～R³は水素原子、フッ素原子、又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基である。R²とR³は環を形成してもよく、その場合は酸素、硫黄、窒素等のヘテロ原子を含んでもよい炭素数1～20のアルキレン基を表す。R⁴及びR⁵は水素原子又はフッ素原子である。R⁶及びR⁷は水素原子、フッ素原子、又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素

化されたアルキル基であり、 R^6 及び R^7 のうち少なくとも一方は一個以上のフッ素原子を含む。 R^6 と R^7 は結合して環を形成してもよく、その場合は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキレン基又はフッ素化されたアルキレン基を表す。 a は0又は1である。) 【0012】この場合、 R^6 と R^7 とが結合して環を形成したものとしては、特に下記一般式(1a)で示される基が挙げられる。

【化8】



(式中、 $R^1 \sim R^3$ は水素原子、フッ素原子、又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基である。 R^2 と R^3 は環を形成してもよく、その場合は酸素、硫黄、窒素等のヘテロ原子を含んでもよい炭素数1～20のアルキレン基を表す。 a は0又は1である。 b は1～4の整数である。)

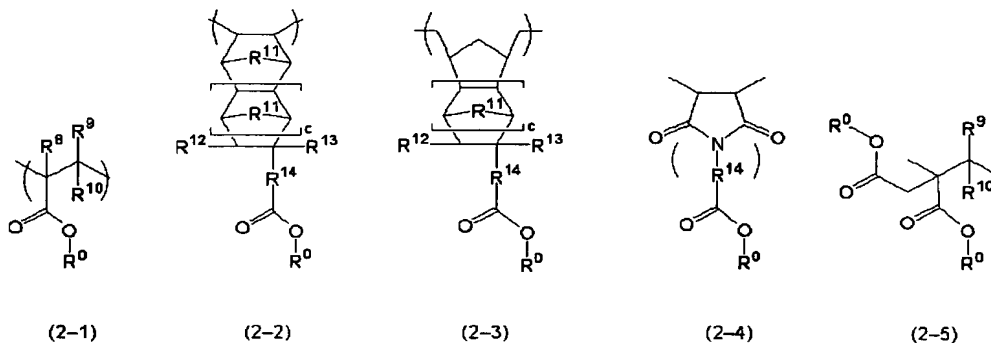
【0013】ここで、 $R^1 \sim R^3$ は水素原子、フッ素原子、又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基である。 R^2 、 R^3 はそれぞれ結合して環を形成してもよく、その場合には酸素、硫黄、窒素などのヘテロ原子を含んでもよい炭素数1～20のアルキレン基である。 R^4 及び R^5 は水素原子又はフッ素原子である。 R^6 及び R^7 は水素原子、フッ素原子、又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状*

*もしくは環状のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基であり、 R^6 及び R^7 のうち少なくとも一方は一個以上のフッ素原子を含む。 R^6 と R^7 は結合して環を形成してもよく、その場合は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキレン基又はフッ素化されたアルキレン基を表す。なお、 a は0又は1であり、また b は1～4の整数である。

【0014】この場合、炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -プロピル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、2-エチルヘキシル基、 n -オクチル基等が例示でき、特に炭素数1～12、とりわけ炭素数1～10のものが好ましい。なお、フッ素化されたアルキル基は、上記アルキル基の水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換されたものであり、トリフルオロメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロピル基、1, 1, 2, 2, 3, 3, 3-ヘプタフルオロプロピル基等が挙げられる。更に、炭素数1～20のアルキレン基、フッ素化されたアルキレン基は、上記炭素数1～20のアルキル基、フッ素化されたアルキル基から水素原子が1個脱離したものが挙げられ、炭素数が1～12、とりわけ炭素数1～10のものが好ましい。

【0015】上記式(1)又は(1a)で示される基を有する高分子化合物としては、下記一般式(2-1)～(2-5)に示されるいずれかの繰り返し単位を有するものが好ましい。

【化9】



(式中、 R^0 は式(1)又は(1a)の基を示す。 $R^9 \sim R^{10}$ は水素原子、フッ素原子、又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基である。 R^{11} はメチレン基、酸素原子又は硫黄原子を示す。 R^{12} 及び R^{13} は水素原子、メチル基、又は $CH_2CO_2R^{11}$ を示す。 R^{14} は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、又は置換アルキル基である。 R^{14} は炭素数1～20の直鎖状、分

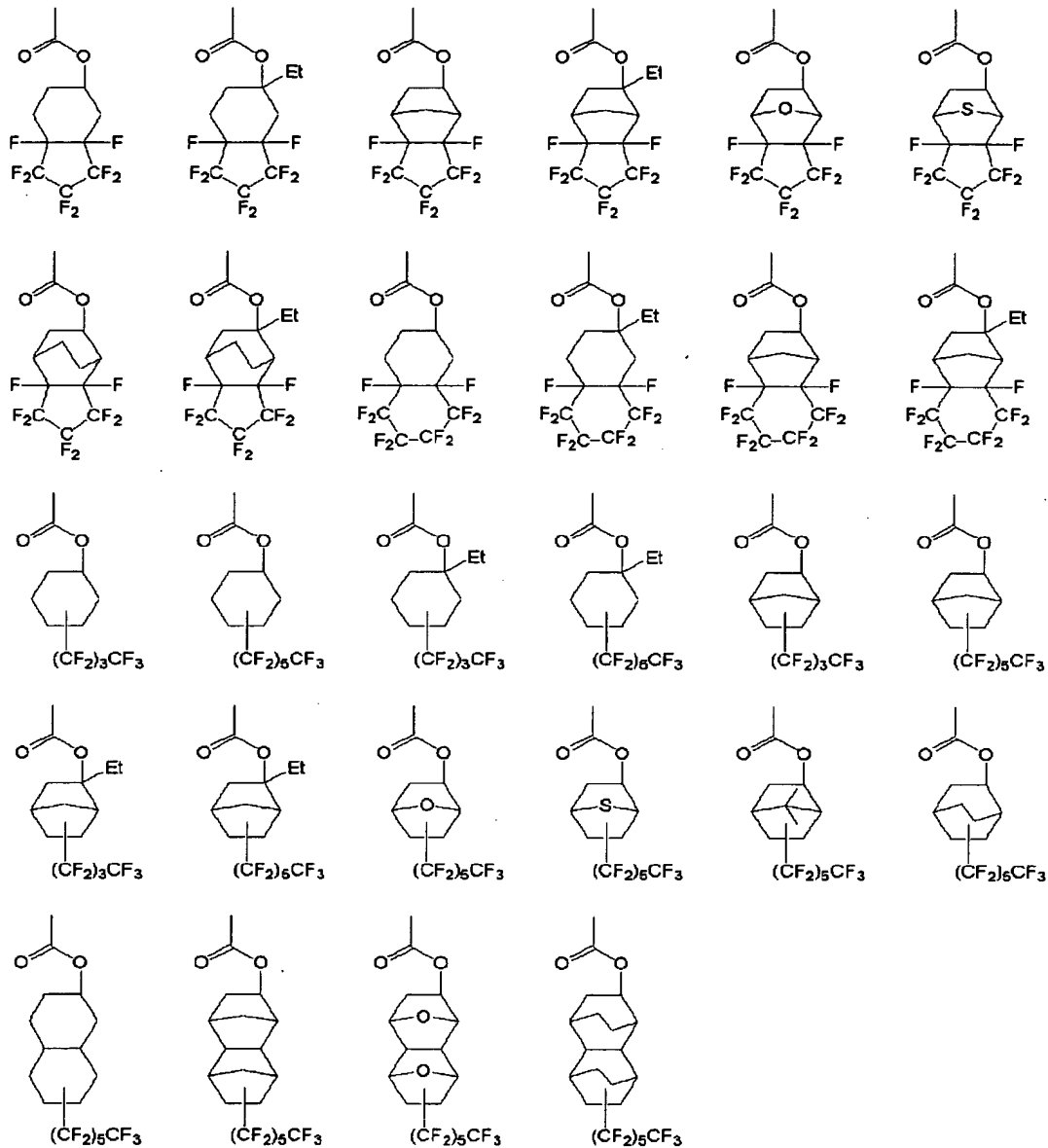
岐状もしくは環状のアルキレン基又はフッ素化されたアルキレン基である。 c は0又は1である。)

【0016】なお、上記アルキル基、フッ素化されたアルキル基、アルキレン基、フッ素化されたアルキレン基としては、先に例示したものと同様のものが例示される。

【0017】一般式(1)又は(1a)で表される置換基を具体的に例示すると下記のようなものが挙げられ

る。なお、下記例でEtはエチル基を示す。

【0018】

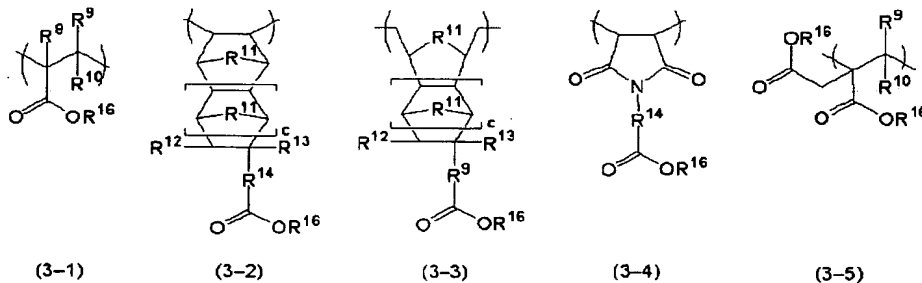


【0019】本発明の高分子化合物は、繰返し単位 (2-1) ~ (2-5) のいずれかだけでも酸脱離性を有するが、レジストの解像性を向上させる点から、上記単位に加えて下記繰返し単位 (3-1) ~ (3-5) ※40

※のいずれか1又は2以上の単位を導入することができる。

【0020】

【化11】



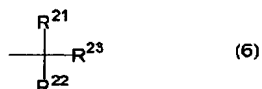
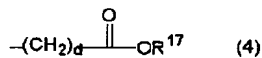
(式中、 $R^8 \sim R^{15}$ 、cは上記と同じであり、 R^{16} は酸不安定基を表す。)

11

上記R¹⁶の酸不安定基としては種々選定されるが、特に下記式(4)～(6)で示される基等であることが好ましい。

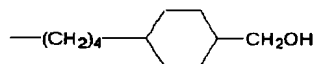
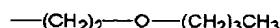
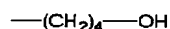
【0021】

【化12】



【0022】式(4)において、R¹⁷は炭素数4～20、好ましくは4～15の三級アルキル基、炭素数4～20のオキソアルキル基又は上記一般式(6)で示される基を示し、三級アルキル基として具体的には、tert-ブチル基、tert-アミル基、1,1-ジエチルプロピル基、1-エチルシクロペンチル基、1-ブチルシクロペンチル基、1-エチルシクロヘキシル基、1-ブチルシクロヘキシル基、1-エチル-2-シクロペンテニル基、1-エチル-2-シクロヘキセニル基、2-メチル-2-アダマンチル基等が挙げられ、オキソアルキル基として具体的には、3-オキソシクロヘキシル基、4-メチル-2-オキソオキサラン-4-イル基、5-メチル-5-オキソオキサラン-4-イル基等が挙げられる。dは0～6の整数である。

【0023】上記式(4)の酸不安定基としては、具体*



【0026】R¹⁸とR¹⁹、R¹⁸とR²⁰、R¹⁹とR²⁰とは環を形成してもよく、環を形成する場合にはR¹⁸、R¹⁹、R²⁰はそれぞれ炭素数1～18、好ましくは1～10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。

【0027】上記式(5)で示される酸不安定基のうち 40

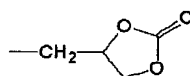
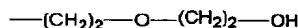
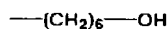
12

* 的にはtert-ブトキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボニルメチル基、tert-アミロキシカルボニル基、tert-アミロキシカルボニルメチル基、1,1-ジエチルプロピルオキシカルボニル基、1,1-ジエチルプロピルオキシカルボニルメチル基、1-エチルシクロペンチルオキシカルボニル基、1-エチルシクロペンチルオキシカルボニルメチル基、1-エチル-2-シクロペンテニルオキシカルボニル基、1-エチル-2-シクロペンテニルオキシカルボニルメチル基、1-エトキシエトキシカルボニルメチル基、2-テトラヒドロピラニルオキシカルボニルメチル基、2-テトラヒドロフラニルオキシカルボニルメチル基等が例示できる。

【0024】式(5)において、R¹⁸、R¹⁹は水素原子又は炭素数1～18、好ましくは1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、2-エチルヘキシル基、n-オクチル基等を例示できる。R²⁰は炭素数1～18、好ましくは1～10の酸素原子等のヘテロ原子を有してもよい1価の炭化水素基を示し、直鎖状、分岐状、環状のアルキル基、これらの水素原子の一部が水酸基、アルコキシ基、オキソ基、アミノ基、アルキルアミノ基等に置換されたものを挙げることができ、具体的には下記の置換アルキル基等が例示できる。

【0025】

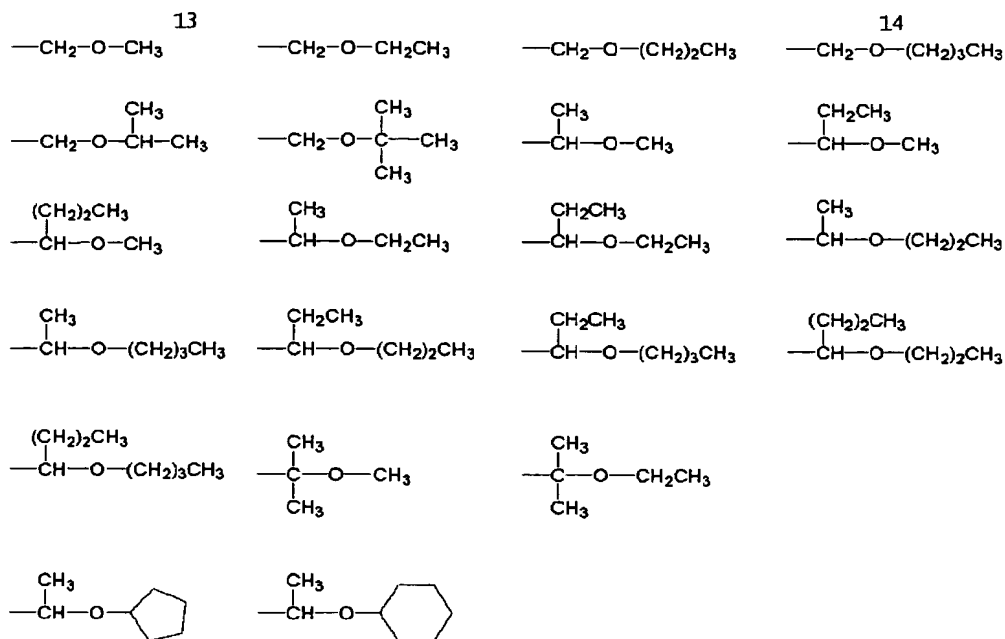
【化13】



直鎖状又は分岐状のものとしては、具体的には下記の基が例示できる。

【0028】

【化14】



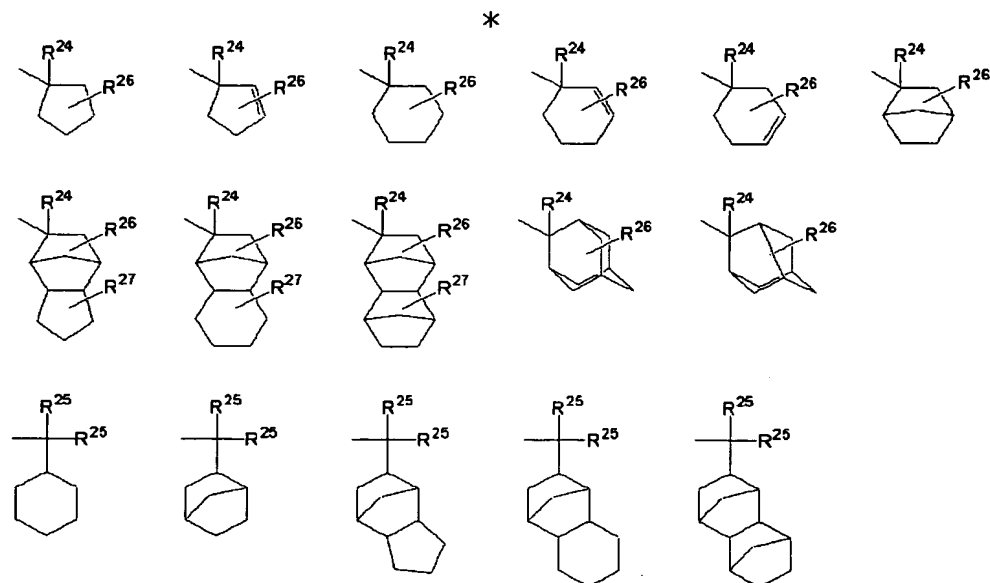
【0029】上記式(5)で示される酸不安定基のうち環状のものとしては、具体的にはテトラヒドロフラン-2-イル基、2-メチルテトラヒドロフラン-2-イル基、テトラヒドロピラン-2-イル基、2-メチルテトラヒドロピラン-2-イル基等が例示できる。式(5)としては、エトキシエチル基、ブトキシエチル基、エトキシプロピル基が好ましい。

【0030】次に、式(6)において R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} は炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基等の1価炭化水素基であり、酸素、硫黄、窒素、フッ素などのヘテロ原子を含んでもよく、 R^{21} と R^{22} 、 R^{21} と R^{23} 、 R^{22} と R^{23} とは互いに結合して環を形成してもよい。

*【0031】式(6)に示される三級アルキル基として、tert-ブチル基、トリエチルカルビル基、1-エチルノルボルニル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-エチルシクロペンチル基、2-(2-メチル)アダマンチル基、2-(2-エチル)アダマンチル基、tert-アミル基、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-メチル-イソプロピル基、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-シクロヘキシル-イソプロピル基等を挙げることができる他、下記に示す基を具体的に挙げることができる。

【0032】

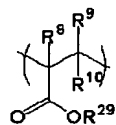
【化15】



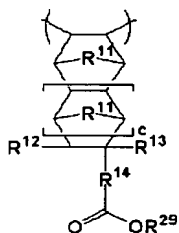
【0033】ここで、 R^{24} は炭素数1~6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、具体的にはメチル

基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシ

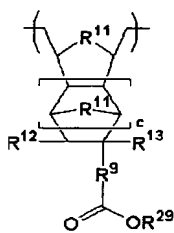
ル基、シクロプロピル基、シクロプロピルメチル基、シクロブチル基、シクロブチルメチル基、シクロペンチル基、シクロペンチルメチル基等を例示できる。 R^{25} は炭素数2～6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、具体的にはエチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロプロピル基、シクロプロピルメチル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等を例示できる。 R^{26} 及び R^{27} は水素原子、炭素数1～6のヘテロ原子を含んでもよい1価炭化水素基、炭素数1～6のヘテロ原子を介してもよい1価炭化水素基を示し、これらは直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。この場合ヘテロ原子としては、酸素原子、硫黄原子、窒素原子を挙げることができ、 $-OH$ 、 $-OR^{28}$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(=O)-$ 、 $-NH_2$ 、 $-NHR^{28}$ 、 $-N(R^{28})_2$ 、 $-NH^*$



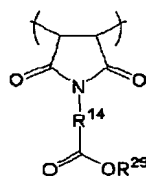
(7-1)



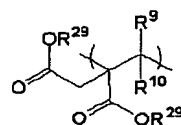
(7-2)



(7-3)



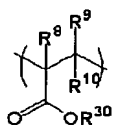
(7-4)



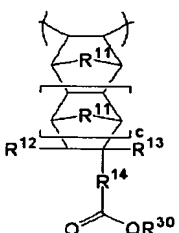
(7-5)

(式中、 $R^8 \sim R^{15}$ 、 c は上記と同じであり、 R^{29} は炭素数2～20のフッ素化アルキル基を表す。)

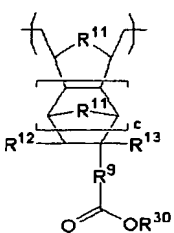
【0036】R²⁹はフッ素化アルキル基であり、2，
2，2-トリフルオロエチル基、3，3，3-トリフル
オロプロピル基、1，1，1，3，3，3-ヘキサフル
オロイソプロピル基、1，1，2，2，3，3，3-ヘ
30 ブタフルオロプロピル基、2，2，3，3，4，4，※



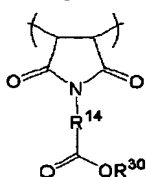
(8-1)



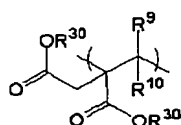
(8-2)



(8-3)



(8-4)



(B-5)

(式中、 $R^8 \sim R^{15}$ 、 c は上記と同じであり、 R^{30} は水素原子又は密着性基を表す。)

【0039】上記R³⁰で表される密着性基の具体例とし

*ー、ーNR²⁶ーとして含有又は介在することができる
(R²⁶はアルキル基を示す)。R²⁶及びR²⁷としては、
具体的には、メチル基、ヒドロキシメチル基、エチル
基、ヒドロキシエチル基、プロピル基、イソプロピル
基、n-ブチル基、sec-ブチル基、n-ペンチル
基、n-ヘキシル基、メトキシ基、メトキシメトキシ
基、エトキシ基、tert-ブトキシ基等を例示でき
る。

【0034】本発明の高分子化合物は、上記単位に加えて透明性を向上させる点から下記繰返し単位（7-1）～（7-5）のいずれか1又は2以上の単位を導入することができる。

【0035】

【化16】

※ 5, 5-オクタフルオロベンチル基等が挙げられる。

【0037】本発明の高分子化合物は上記単位に加えて、密着性を向上させる点から下記繰り返し単位(8-1)～(8-5)のいずれか1又は2以上の単位を導入することができる。

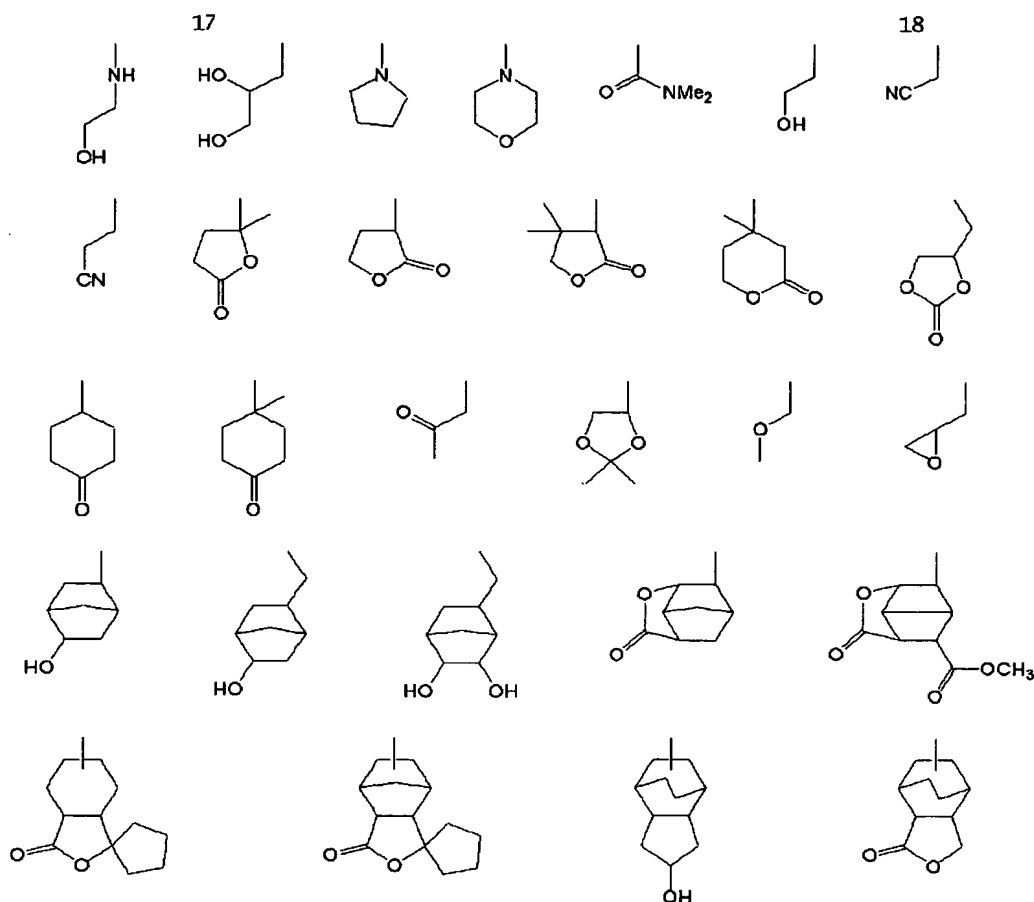
【0038】

【化17】

ては、下記に表されるようなものが挙げられる。

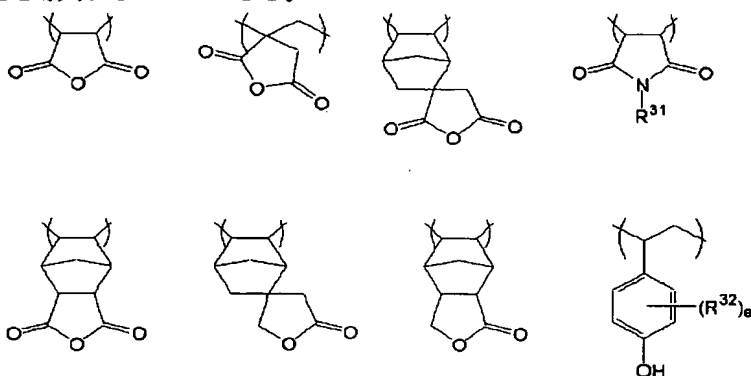
[0 0 4 0]

【化18】



【0041】更に、本発明の高分子化合物は(8-1)～(8-5)の単位以外にも、密着性を向上させる点から下記のような密着性基を導入することができる。

*【0042】
【化19】



(式中、 R^{31} 及び R^{32} は水素原子、又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基である。 e は0～4の整数である。)

【0043】本発明の高分子化合物を合成する場合、上記式(1)又は(1a)の基を有するモノマー、特に(2-1)～(2-5)の単位を与えるモノマー、更に必要により酸脱離性モノマー(3-1)～(3-5)、透明性向上モノマー(7-1)～(7-5)及び密着性向上モノマー(8-1)～(8-5)などを溶媒に溶解

させ、触媒を添加して、場合によっては加熱又は冷却しながら重合反応を行う。重合反応は開始剤(又は触媒)の種類、開始の方法(光、熱、放射線、プラズマ等)、重合条件(温度、圧力、濃度、溶媒、添加物)等によっても支配される。本発明の高分子化合物の重合においては、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル(以下、AIBNと略記する)等のラジカルによって重合が開始されるラジカル共重合、アルキルリチウム等の触媒を用いたイオン重合(アニオン重合)等が一般的である。これらの重合はその常法に従って行うことができる。

【0044】ラジカル重合開始剤としては特に限定されるものではないが、例として上記のAIBN、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4, 4-トリメチルペンタン)等のアゾ系化合物、tert-ブチルパーオキシビバレート、ラウロイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、tert-ブチルパーオキシラウレート等の過酸化化合物系化合物、また水溶性開始剤としては過硫酸カリウムのような過硫酸塩、更には過硫酸カリウムや過酸化水素等の過酸化化合物と亜硫酸ナトリウムのような還元剤の組み合わせからなるレドックス系開始剤が例示される。重合開始剤の使用量は、種類、重合反応条件等に応じて適宜変更可能であるが、通常は重合させるべき単量体全量に対して0.001~5重量%、特に0.01~2重量%が採用される。

【0045】また、重合反応においては重合溶媒を用いてもよい。重合溶媒としては重合反応を阻害しないものが好ましく、代表的なものとしては、酢酸エチル、酢酸n-ブチル等のエステル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、トルエン、キシレン、シクロヘキサン等の脂肪族又は芳香族炭化水素類、イソプロピルアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル等のアルコール類、ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶剤が使用できる。これらの溶剤は単独でもあるいは2種類以上を混合しても使用できる。またドデシルメルカプタンのような公知の分子量調整剤を併用してもよい。

【0046】重合反応の反応温度は重合開始剤の種類あるいは溶媒の沸点により適宜変更され、通常は20~200℃が好ましく、特に50~140℃が好ましい。かかる重合反応に用いる反応容器は特に限定されない。

【0047】このようにして得られる本発明にかかる重合体の溶液又は分散液から、媒質である有機溶媒又は水を除去する方法としては、公知の方法のいずれも利用できるが、例を挙げれば再沈澱濾過又は減圧下での加熱留出等の方法がある。

【0048】本発明の高分子化合物は、式(1)又は(1a)の基を有する単位〔式(2-1)~(2-5)等の単位〕をU1、式(3-1)~(3-5)で表される酸脱離性基を有する単位をU2、式(7-1)~(7-5)で表される透明性ユニットの単位をU3、式(8-1)~(8-5)で表される密着性基もしくは他の密着性ユニットの単位をU4とする場合、

$-(U1)_{r_1}-(U2)_{r_2}-(U3)_{r_3}-(U4)_{r_4}-$ と表すことができるが、 $f1 \sim f4$ は、 $f1 + f2 + f3 + f4 = 1$ で、

$0.1 \leq f1 / (f1 + f2 + f3 + f4) \leq 0.9$ 、より好ましくは $0.2 \leq f1 / (f1 + f2 + f3 + f4) \leq 0.5$

$0.1 \leq f2 / (f1 + f2 + f3 + f4) \leq 0.8$ 、より好ましくは $0.2 \leq f2 / (f1 + f2 + f3 + f4) \leq 0.5$

$0 \leq f3 / (f1 + f2 + f3 + f4) \leq 0.5$ 、より好ましくは $0 \leq f3 / (f1 + f2 + f3 + f4) \leq 0.3$

$0 \leq f4 / (f1 + f2 + f3 + f4) \leq 0.5$ 、より好ましくは $0 \leq f4 / (f1 + f2 + f3 + f4) \leq 0.3$ であることが好ましい。

10 【0049】上記高分子化合物の重量平均分子量は1,000~1,000,000、特に2,000~100,000とすることが望ましい。

【0050】本発明の高分子化合物は、レジスト材料、特に化学増幅型、とりわけ化学増幅ポジ型レジスト材料のベース樹脂として使用することができるが、膜の力学物性、熱的物性、アルカリ可溶性、その他の物性を変える目的で他の高分子化合物を混合することもできる。その際、混合する高分子化合物の範囲は特に限定されないが、レジスト用の公知の高分子化合物等と任意の範囲で混合することができる。

20 【0051】本発明のレジスト材料は、本発明の高分子化合物をベース樹脂とする以外は公知の成分を用いて調製し得るが、特に化学増幅ポジ型レジスト材料は、

(A) 上記高分子化合物(ベース樹脂)、(B) 有機溶剤、(C) 酸発生剤を含有する。この場合、これらレジスト材料に、更に(D) 塩基性化合物、(E) 溶解阻止剤を配合してもよい。

【0052】本発明で使用される(B)成分の有機溶剤としては、ベース樹脂、酸発生剤、その他の添加剤等が溶解可能であればいずれでもよい。このような有機溶剤としては、例えばシクロヘキサノン、メチル-2-n-アミルケトン等のケトン類、3-メトキシブタノール、3-メチル-3-メトキシブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール等のアルコール類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸エチル、ビルビン酸エチル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、酢酸tert-ブチル、プロピオン酸tert-ブチル、プロピレングリコールモノtert-ブチルエーテルアセテート等のエステル類が挙げられる。

【0053】また、フッ素化された有機溶剤も用いることができる。具体的に例示すると、2-フルオロアニソール、3-フルオロアニソール、4-フルオロアニソール

ル、2, 3-ジフルオロアニソール、2, 4-ジフルオロアニソール、2, 5-ジフルオロアニソール、5, 8-ジフルオロ-1, 4-ベンゾジオキサン、2, 3-ジフルオロベンジルアルコール、1, 3-ジフルオロ-2-プロパノール、2', 4'-ジフルオロプロピオフェノン、2, 4-ジフルオロトルエン、トリフルオロアセトアルデヒドエチルヘミアセタール、トリフルオロアセトアミド、トリフルオロエタノール、2, 2, 2-トリフルオロエチルブチレート、エチルヘブタフルオロブチレート、エチルヘブタフルオロブチルアセテート、エチルヘキサフルオログルタリルメチル、エチル-3-ヒドロキシ-4, 4, 4-トリフルオロブチレート、エチル-2-メチル-4, 4, 4-トリフルオロアセトアセテート、エチルペンタフルオロベンゾエート、エチルペンタフルオロプロピオネート、エチルペンタフルオロプロピニルアセテート、エチルパーフルオロオクタノエート、エチル-4, 4, 4-トリフルオロアセトアセテート、エチル-4, 4, 4-トリフルオロブチレート、エチル-4, 4, 4-トリフルオロクロトネート、エチルトリフルオロスルホネート、エチル-3-(トリフルオロメチル)ブチレート、エチルトリフルオロビルベート、sec-エチルトリフルオロアセテート、フルオロシクロヘキサン、2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘブタフルオロ-1-ブタノール、1, 1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘブタフルオロ-7, 7-ジメチル-4, 6-オクタジオン、1, 1, 1, 3, 5, 5, 5-ヘブタフルオロペンタン-2, 4-ジオン、3, 3, 4, 4, 5, 5, 5-ヘブタフルオロ-2-ペンタノール、3, 3, 4, 4, 5, 5, 5-ヘブタフルオロ-2-ペンタノン、イソプロビル-4, 4, 4-トリフルオロアセトアセテート、メチルパーフルオロデナノエート、メチルパーフルオロ(2-メチル-3-オキサヘキサノエート)、メチルパーフルオロノナノエート、メチルパーフルオロオクタノエート、メチル-2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロピオネート、メチルトリフルオロアセトアセテート、1, 1, 1, 2, 2, 6, 6, 6-オクタフルオロ-2, 4-ヘキサジオン、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロ-1-ペンタノール、1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロ-1-デカノール、パーフルオロ(2, 5-ジメチル-3, 6-ジオキサンアニオン)酸メチルエステル、2H-パーフルオロ-5-メチル-3, 6-ジオキサノナン、1H, 1H, 2H, 3H, 3H-パーフルオロノナン-1, 2-ジオール、1H, 1H, 9H-パーフルオロ-1-ノナノール、1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロオクタノール、2H-パーフルオロ-5, 8, 11, 14-テトラメチル-3, 6, 9, 12, 15-ペンタオキサオクタデカン、パーフルオロトリブチルアミン、パーフルオロトリヘキシルアミン、パーフルオロ-2, 5, 8-トリメチ

ル-3, 6, 9-トリオキサドデカン酸メチルエステル、パーフルオロトリベンチルアミン、パーフルオロトリブチルアミン、1H, 1H, 2H, 3H, 3H-パーフルオロウンデカン-1, 2-ジオール、トルフルオロブタノール、1, 1, 1-トリフルオロ-5-メチル-2, 4-ヘキサジオン、1, 1, 1-トリフルオロ-2-プロパノール、3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロパノール、1, 1, 1-トリフルオロ-2-プロピルアセテート、パーフルオロブチルテトラヒドロフラン、パーフルオロデカリン、パーフルオロ(1, 2-ジメチルシクロヘキサン)、パーフルオロ(1, 3-ジメチルシクロヘキサン)、プロピレングリコールトリフルオロメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルトリフルオロメチルアセテート、トリフルオロメチル酢酸ブチル、3-トリフルオロメトキシプロピオン酸メチル、パーフルオロシクロヘキサノン、プロピレングリコールトリフルオロメチルエーテル、トリフルオロ酢酸ブチル、1, 1, 1-トリフルオロ-5, 5-ジメチル-2, 4-ヘキサジオン等が挙げられる。

【0054】これらの溶剤は1種を単独で又は2種以上を混合して使用することもできるが、これらに限定されるものではない。本発明では、これらの有機溶剤の中でもレジスト成分中の酸発生剤の溶解性が最も優れているジエチレングリコールジメチルエーテルや1-エトキシ-2-プロパノールの他、安全溶剤であるプロピレングリコールモノメチルアセテート及びその混合溶剤が好ましく使用される。

【0055】なお、上記溶剤の使用量は、ベース樹脂100部(重量部、以下同じ)に対し300~10,000部、特に500~5,000部が好ましい。

【0056】(C)成分の酸発生剤としては、下記一般式(9)のオニウム塩、式(10)のジアゾメタン誘導体、式(11)のグリオキシム誘導体、 β -ケトスルホン酸誘導体、ジスルホン誘導体、ニトロベンジルスルホネート誘導体、スルホン酸エステル誘導体、イミドイルスルホネート誘導体等が挙げられる。

【0057】 $(R^{33})_gM^+K^-$ (9)

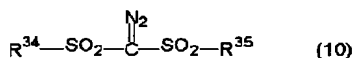
(式中、 R^{33} はそれぞれ炭素数1~12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、又は炭素数7~12のアラルキル基を示し、 M^+ はヨードニウム又はスルホニウムを表し、 K^- は非求核性対向イオンを表し、 g は2又は3である。)

【0058】 R^{33} のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、2-オキシシクロペンチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。アリール基としては、フェニル基、 p -メトキシフェニル基、 m -メトキシフェニル基、 o -メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、 p -tert-ブトキシフェニル基、 m -tert-ブトキシフェ

ニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基等が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。K⁻の非求核性対向イオンとしては塩化物イオン、臭化物イオン等のハライドイオン、トリフレート、1, 1, 1-トリフルオロエタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート等のフルオロアルキルスルホネート、トシレート、ベンゼンスルホネート、4-フルオロベンゼンスルホネート、1, 2, 3, 4, 5-ペンタフルオロベンゼンスルホネート等のアリールスルホネート、メシレート、ブタンスルホネート等のアルキルスルホネートが挙げられる。

【0059】

【化20】

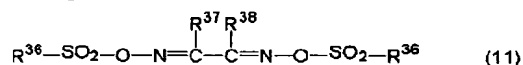


(式中、R³⁴及びR³⁵は炭素数1~12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数6~12のアリール基又はハロゲン化アリール基又は炭素数7~12のアラルキル基を示す。)

【0060】R³⁴及びR³⁵のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、アミル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。ハロゲン化アルキル基としてはトリフルオロメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、2, 2, 2-トリクロロエチル基、ノナフルオロブチル基等が挙げられる。アリール基としてはフェニル基、p-メトキシフェニル基、m-メトキシフェニル基、o-メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、p-tert-ブトキシフェニル基、m-tert-ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基が挙げられる。ハロゲン化アリール基としてはフルオロフェニル基、クロロフェニル基、1, 2, 3, 4, 5-ペンタフルオロフェニル基等が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。

【0061】

【化21】



(式中、R³⁶~R³⁸は炭素数1~12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数6~12のアリール基又はハロゲン化アリール基、又は炭素数7~12のアラルキル基を示す。R³⁷及びR³⁸

は互いに結合して環状構造を形成してもよく、環状構造を形成する場合、R³⁷及びR³⁸はそれぞれ炭素数1~6の直鎖状、分岐状のアルキレン基を示す。)

【0062】R³⁶~R³⁸のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、ハロゲン化アリール基、アラルキル基としては、R³⁴及びR³⁵で説明したものと同様の基が挙げられる。なお、R³⁷及びR³⁸のアルキレン基としてはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基等が挙げられる。

【0063】酸発生剤として具体的には、例えばトリフルオロメタンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルヨードニウム、p-トルエンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、p-トルエンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ビス(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ビス(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、ノナフルオロブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、ブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリメチルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリメチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、p-トルエンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリナフチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(2-ノルボルニル)メチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、エチレンビス[メチル(2-オキソシクロペンチル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート]、1, 2'-ナフチルカルボニルメチルテトラヒドロチオフェニウムトリフレート等のオニウム塩、ビス(ベンゼンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(キシレンスルホニル)ジ

アゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロペンチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(sec-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-プロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-アミルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソアミルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(sec-アミルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(tert-アミルスルホニル)ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-(tert-アミルスルホニル)ジアゾメタン、1-tert-アミルスルホニル-1-(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン等のジアゾメタン誘導体、ビス-O-(p-トルエンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(p-トルエンスルホニル)- α -ジフェニルグリオキシム、ビス-O-(p-トルエンスルホニル)- α -ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス-O-(p-トルエンスルホニル)-2,3-ペンタンジオングリオキシム、ビス-O-(p-トルエンスルホニル)-2-メチル-3,4-ペンタンジオングリオキシム、ビス-O-(n-ブタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(n-ブタンスルホニル)- α -ジフェニルグリオキシム、ビス-O-(n-ブタンスルホニル)- α -ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス-O-(n-ブタンスルホニル)-2,3-ペンタンジオングリオキシム、ビス-O-(n-ブタンスルホニル)-2-メチル-3,4-ペンタンジオングリオキシム、ビス-O-(メタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(トリフルオロメタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(1,1,1-トリフルオロエタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(tert-ブタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(パーフルオロオクタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(シクロヘキサンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(ベンゼンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(p-フルオロベンゼンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(p-tert-ブチルベンゼンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(キシレンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(カンファースルホニル)- α -ジメチルグリオキシム等のグリオキシム誘導体、2-シクロヘキシルカルボニル-2-(p-トルエンスルホニル)プロパン、2-イソプロピルカルボニル-2-(p-トルエンスルホニル)プロパン等の β -ケトスルホン誘導体、ジフェニルジスルホン、ジシクロヘキシル

ルジスルホン等のジスルホン誘導体、p-トルエンスルホン酸2,6-ジニトロベンジル、p-トルエンスルホン酸2,4-ジニトロベンジル等のニトロベンジルスルホネート誘導体、1,2,3-トリス(メタンスルホニルオキシ)ベンゼン、1,2,3-トリス(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)ベンゼン、1,2,3-トリス(p-トルエンスルホニルオキシ)ベンゼン等のスルホン酸エステル誘導体、フタルイミド-イル-トリフレート、フタルイミド-イル-トリシレート、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシイミド-イル-トリフレート、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシイミド-イル-トリシレート、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシイミド-イル-n-ブチルトリフレスルホネート等のイミドイルスルホネート誘導体等が挙げられるが、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリナフチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(2-ノルボルニル)メチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、1,2'-ナフチルカルボニルメチルテトラヒドロチオフェニウムトリフレート等のオニウム塩、ビス(ベンゼンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(sec-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-プロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン等のジアゾメタン誘導体、ビス-O-(p-トルエンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(n-ブタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム等のグリオキシム誘導体が好き用いられる。なお、上記酸発生剤は1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。オニウム塩は矩形性向上効果に優れ、ジアゾメタン誘導体及びグリオキシム誘導体は定在波低減効果に優れるため、両者を組み合わせることによりプロファイルの微調整を行うことが可能である。

【0064】酸発生剤の添加量は、ベース樹脂100部に対して0.2~15部が好ましく、0.2部より少ないと露光時の酸発生量が少なく、感度及び解像性が悪い場合があり、15部より多いと透明性が低くなり解像性

が低下する場合がある。

【0065】(D)成分の塩基性化合物は、酸発生剤より発生する酸がレジスト膜中に拡散する際の拡散速度を抑制することができる化合物が適している。このような塩基性化合物の配合により、レジスト膜中の酸の拡散速度が抑制されて解像度が向上し、露光後の感度変化を抑制したり、基板や環境依存性を少なくし、露光余裕度やパターンプロファイル等を向上することができる(特開平5-232706号、同5-249683号、同5-158239号、同5-249662号、同5-257282号、同5-289322号、同5-289340号公報等記載)。

【0066】このような塩基性化合物としては、アンモニア、第一級、第二級、第三級の脂肪族アミン類、混成アミン類、芳香族アミン類、複素環アミン類、カルボキシ基を有する含窒素化合物、スルホニル基を有する含窒素化合物、水酸基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物、アミド誘導体、イミド誘導体等が挙げられる。

【0067】第一級の脂肪族アミン類の具体例としては、メチルアミン、エチルアミン、*n*-プロピルアミン、イソプロピルアミン、*n*-ブチルアミン、イソブチルアミン、*sec*-ブチルアミン、*tert*-ブチルアミン、ペンチルアミン、*tert*-アミルアミン、シクロペンチルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、セチルアミン、メチレンジアミン、エチレンジアミン、テトラエチレンペンタミン等が例示される。

【0068】第二級の脂肪族アミン類の具体例としては、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジ-*sec*-ブチルアミン、ジペンチルアミン、ジシクロペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、ジドデシルアミン、ジセチルアミン、*N,N*-ジメチルメチレンジアミン、*N,N*-ジメチルエチレンジアミン、*N,N*-ジメチルテトラエチレンペンタミン等が例示される。

【0069】第三級の脂肪族アミン類の具体例としては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-*n*-プロピルアミン、トリイソプロピルアミン、トリ-*n*-ブチルアミン、トリイソブチルアミン、トリ-*sec*-ブチルアミン、トリペンチルアミン、トリシクロペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリシクロヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリノニルアミン、トリデシルアミン、トリドデシルアミン、トリセチルアミン、*N,N,N',N'*-テトラメチルメチレンジアミン、*N,N,N',N'*-テトラメ

チルエチレンジアミン、*N,N,N',N'*-テトラメチルテトラエチレンペンタミン等が例示される。

【0070】混成アミン類の具体例としては、例えばジメチルエチルアミン、メチルエチルプロピルアミン、ベンジルアミン、フェネチルアミン、ベンジルジメチルアミン等が例示される。

【0071】芳香族アミン類の具体例としては、アニリン、*N*-メチルアニリン、*N*-エチルアニリン、*N*-プロピルアニリン、*N,N*-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、エチルアニリン、プロピルアニリン、トリメチルアニリン、2-ニトロアニリン、3-ニトロアニリン、4-ニトロアニリン、2,4-ジニトロアニリン、2,6-ジニトロアニリン、3,5-ジニトロアニリン、*N,N*-ジメチルトルイジン等のアニリン誘導体や、ジフェニル(*p*-トリル)アミン、メチルジフェニルアミン、トリフェニルアミン、フェニレンジアミン、ナフチルアミン、ジアミノナフタレン等が例示される。

【0072】複素環アミン類の具体例としては、ピロール、2*H*-ピロール、1-メチルピロール、2,4-ジメチルピロール、2,5-ジメチルピロール、*N*-メチルピロール等のピロール誘導体、オキサゾール、イソオキサゾール等のオキサゾール誘導体、チアゾール、イソチアゾール等のチアゾール誘導体、イミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール等のイミダゾール誘導体、ピラゾール誘導体、フラザン誘導体、ピロリン、2-メチル-1-ピロリン等のピロリン誘導体、ピロリジン、*N*-メチルピロリジン、ピロリジノン、*N*-メチルピロリドン等のピロリジン誘導体、イミダゾリン誘導体、イミダゾリジン誘導体、ピリジン、メチルピリジン、エチルピリジン、プロピルピリジン、ブチルピリジン、4-(1-ブチルベンチル)ピリジン、ジメチルピリジン、トリメチルピリジン、トリエチルピリジン、フェニルピリジン、3-メチル-2-フェニルピリジン、4-*tert*-ブチルピリジン、ジフェニルピリジン、ベンジルピリジン、メトキシピリジン、ブトキシピリジン、ジメトキシピリジン、1-メチル-2-ピリジン、4-ピロリジノピリジン、1-メチル-4-フェニルピリジン、2-(1-エチルプロピル)ピリジン、アミノピリジン、ジメチルアミノピリジン等のピリジン誘導体、ピリダジン誘導体、ピリミジン誘導体、ピラジン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾリジン誘導体、ビペリジン誘導体、ビペラジン誘導体、モルホリン誘導体、インドール誘導体、イソインドール誘導体、1*H*-インダゾール誘導体、インドリン誘導体、キノリン、3-キノリンカルボニトリル等のキノリン誘導体、イソキノリン誘導体、シンノリン誘導体、キナゾリン誘導体、キノキサリン誘導体、フタラジン誘導体、プリン誘導体、プテリジン誘導体、カルバゾール誘導体、フェナントリジン誘導体、アクリジン誘導体、

フェナジン誘導体、1, 10-フェナントロリン誘導体、アデニン誘導体、アデノシン誘導体、グアニン誘導体、グアノシン誘導体、ウラシル誘導体、ウリジン誘導体等が例示される。

【0073】カルボキシル基を有する含窒素化合物の具体例としては、アミノ安息香酸、インドールカルボン酸、ニコチン酸の他、アラニン、アルギニン、アスパラギン酸、グルタミン酸、グリシン、ヒスチジン、イソロイシン、グリシルロイシン、ロイシン、メチオニン、フェニルアラニン、スレオニン、リジン、3-アミノピラジン-2-カルボン酸、メトキシアラニン等のアミノ酸誘導体が例示される。スルホン基を有する含窒素化合物の具体例としては、3-ピリジンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸ピリジニウム等が例示される。

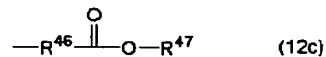
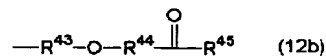
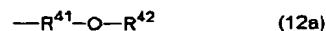
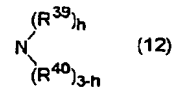
【0074】水酸基、ヒドロキシフェニル基を含有する含窒素化合物及びアルコール性含窒素化合物の具体例としては、2-ヒドロキシピリジン、アミノクレゾール、2, 4-キノリンジオール、3-インドールメタノールヒドレート、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N, N-ジエチルエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、2, 2'-イミノジエタノール、2-アミノエタノール、3-アミノ-1-プロパノール、4-アミノ-1-ブタノール、4-(2-ヒドロキシエチル)モルホリン、2-(2-ヒドロキシエチル)ピリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン、1-[2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチル]ピペラジン、ピペリジンエタノール、1-(2-ヒドロキシエチル)ピロリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリジノン、3-ピペリジノ-1, 2-プロパンジオール、3-ピロリジノ-1, 2-プロパンジオール、8-ヒドロキシユロリジン、3-クイヌクリジノール、3-トリパノール、1-メチル-2-ピロリジンエタノール、1-アジリジンエタノール、N-(2-ヒドロキシエチル)フタルイミド、N-(2-ヒドロキシエチル)イソニコチンアミド等が例示される。

【0075】アミド誘導体の具体例としては、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド等が例示される。イミド誘導体の具体例としては、フタルイミド、サクシンイミド、マレイミド等が例示される。

【0076】更に下記一般式(12)で示される塩基性化合物から選ばれる1種又は2種以上を添加することもできる。

【0077】

【化22】



(式中、h = 1, 2, 3である。側鎖R³⁹は同一でも異なってもよく、互いに結合して環を形成することもでき、上記一般式(12a)、(12b)及び(12c)で表すことができる。側鎖R⁴⁰は同一又は異種の、水素原子もしくは直鎖状、分岐状又は環状の炭素数1~20のアルキル基を示し、エーテル基もしくはヒドロキシ基を含んでもよい。R⁴¹、R⁴²、R⁴³は炭素数1~4の直鎖状、分岐状のアルキレン基であり、R⁴⁴、R⁴⁵は水素原子、炭素数1~20の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基であり、ヒドロキシ基、エーテル基、エステル基、ラクトン環を1あるいは複数含んでもよい。R⁴⁶は単結合、炭素数1~4の直鎖状、分岐状のアルキレン基であり、R⁴⁷は炭素数1~20の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基であり、ヒドロキシ基、エーテル、エステル基、ラクトン環を1あるいは複数含んでもよい。)

【0078】上記一般式(12)で表される化合物は具体的には下記に例示される。

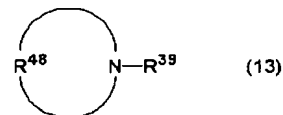
【0079】トリス(2-メトキシメトキシエチル)アミン、トリス{2-(2-メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(2-メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-エトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-エトキシプロポキシ)エチル}アミン、トリス[2-{2-(2-ヒドロキシエトキシ)エトキシ}エチル]アミン、4, 7, 13, 16, 21, 24-ヘキサオキサ-1, 10-ジアザビシクロ[8. 8. 8]ヘキサコサン、4, 7, 13, 18-テトラオキサ-1, 10-ジアザビシクロ[8. 5. 5]エイコサン、1, 4, 10, 13-テトラオキサ-7, 16-ジアザビシクロオクタデカン、1-アザ-12-クラウン-4, 1-アザ-15-クラウン-5, 1-アザ-18-クラウン-6, トリス(2-フォルミルオキシエチル)アミン、トリス(2-アセトキシエチル)アミン、トリス(2-プロピオニルオキシエチル)アミン、トリス(2-ブチルオキシエチル)アミン、トリス(2-イソブチルオキシエチル)アミン、トリス(2-パレリルオキシエチル)アミン、トリス(2-ビバロイルオキシエチル)アミ

ン、N、N-ビス(2-アセトキシエチル)2-(アセトキシアセトキシ)エチルアミン、トリス(2-メトキシカルボニルオキシエチル)アミン、トリス(2-tert-ブトキシカルボニルオキシエチル)アミン、トリス[2-(2-オキソプロポキシ)エチル]アミン、トリス[2-(メトキシカルボニルメチル)オキシエチル]アミン、トリス[2-(tert-ブトキシカルボニルメチルオキシ)エチル]アミン、トリス[2-(シクロヘキシルオキシカルボニルメチルオキシ)エチル]アミン、トリス(2-メトキシカルボニルエチル)アミン、トリス(2-エトキシカルボニルエチル)アミン、N、N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-(メトキシカルボニル)エチルアミン、N、N-ビス(2-アセトキシエチル)2-(メトキシカルボニル)エチルアミン、N、N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-(エトキシカルボニル)エチルアミン、N、N-ビス(2-アセトキシエチル)2-(エトキシカルボニル)エチルアミン、N、N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-(2-メトキシエトキシカルボニル)エチルアミン、N、N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-(2-ヒドロキシエトキシカルボニル)エチルアミン、N、N-ビス(2-アセトキシエチル)2-(2-アセトキシエトキシカルボニル)エチルアミン、N、N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-[(メトキシカルボニル)メトキシカルボニル]エチルアミン、N、N-ビス(2-アセトキシエチル)2-[(メトキシカルボニル)メトキシカルボニル]エチルアミン、N、N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-(2-オキソプロポキシカルボニル)エチルアミン、N、N-ビス(2-アセトキシエチル)2-(2-オキソプロポキシカルボニル)エチルアミン、N、N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-(テトラヒドロフルフリルオキシカルボニル)エチルアミン、N、N-ビス(2-アセトキシエチル)2-(テトラヒドロフルフリルオキシカルボニル)エチルアミン、N、N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-[(2-オキソテトラヒドロフラン-3-イル)オキシカルボニル]エチルアミン、N、N-ビス(2-アセトキシエチル)2-[(2-オキソテトラヒドロフラン-3-イル)オキシカルボニル]エチルアミン、N、N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-(4-ヒドロキシブトキシカルボニル)エチルアミン、N、N-ビス(2-ホルミルオキシエチル)2-(4-ホルミルオキシブトキシカルボニル)エチルアミン、N、N-ビス(2-ホルミルオキシエチル)2-(2-ホルミルオキシエトキシカルボニル)エチルアミン、N、N-ビス(2-メトキシエチル)2-(メトキシカルボニル)エチルアミン、N-(2-ヒドロキシエチル)ビス[2-(メトキシカルボニル)エチル]アミン、N-(2-アセトキシエチル)ビス[2-(メトキ

シカルボニル)エチル]アミン、N-(2-ヒドロキシエチル)ビス[2-(エトキシカルボニル)エチル]アミン、N-(2-アセトキシエチル)ビス[2-(エトキシカルボニル)エチル]アミン、N-(3-ヒドロキシ-1-プロピル)ビス[2-(メトキシカルボニル)エチル]アミン、N-(3-アセトキシ-1-プロピル)ビス[2-(メトキシカルボニル)エチル]アミン、N-(2-メトキシエチル)ビス[2-(メトキシカルボニル)エチル]アミン、N-ブチルビス[2-(メトキシカルボニル)エチル]アミン、N-ブチルビス[2-(2-メトキシエトキシカルボニル)エチル]アミン、N-メチルビス(2-アセトキシエチル)アミン、N-エチルビス(2-アセトキシエチル)アミン、N-メチルビス(2-ビバロイルオキシエチル)アミン、N-エチルビス[2-(メトキシカルボニルオキシ)エチル]アミン、N-エチルビス[2-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)エチル]アミン、トリス(メトキシカルボニルメチル)アミン、トリス(エトキシカルボニルメチル)アミン、N-ブチルビス(メトキシカルボニルメチル)アミン、N-ヘキシルビス(メトキシカルボニルメチル)アミン、 β -(ジエチルアミノ)- δ -バレロラクトンを例示できるが、これらに制限されない。更に下記一般式(13)に示される環状構造を持つ塩基化合物の1種あるいは2種以上を添加することもできる。

【0080】

【化23】



(式中、 R^{39} は前述の通り、 R^{48} は炭素数2~20の直鎖状、分岐状のアルキレン基であり、カルボニル基、エーテル基、エステル基、スルフィドを1個あるいは複数個含んでいてもよい。)

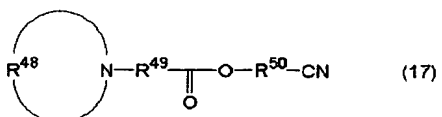
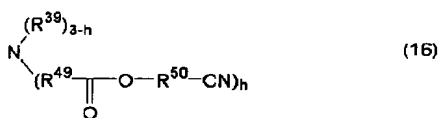
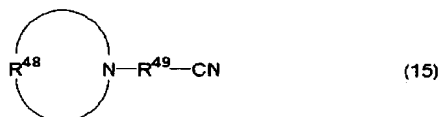
【0081】上記一般式(13)で表される塩基を具体的に例示すると、1-[2-(メトキシメトキシ)エチル]ピロリジン、1-[2-(メトキシメトキシ)エチル]ビペリジン、4-[2-(メトキシメトキシ)エチル]モルホリン、1-[2-[(2-メトキシエトキシ)メトキシ]エチル]ピロリジン、1-[2-[(2-メトキシエトキシ)メトキシ]エチル]ビペリジン、4-[2-[(2-メトキシエトキシ)メトキシ]エチル]モルホリン、酢酸2-(1-ピロリジニル)エチル、酢酸2-ビペリジノエチル、酢酸2-モルホリノエチル、ギ酸2-(1-ピロリジニル)エチル、プロピオン酸2-ビペリジノエチル、アセトキシ酢酸2-モルホリノエチル、メトキシ酢酸2-(1-ピロリジニル)エチル、4-[2-(メトキシカルボニルオキシ)エチル]モルホリン、1-[2-(tert-ブトキシカルボニル

オキシ) エチル] ビペリジン、4-[2-(2-メトキシエトキシカルボニルオキシ) エチル] モルホリン、3-(1-ピロリジニル) プロピオン酸メチル、3-ビペリジノプロピオン酸メチル、3-モルホリノプロピオン酸メチル、3-(チオモルホリノ) プロピオン酸メチル、2-メチル-3-(1-ピロリジニル) プロピオン酸メチル、3-モルホリノプロピオン酸エチル、3-ビペリジノプロピオン酸メトキシカルボニルメチル、3-(1-ピロリジニル) プロピオン酸2-ヒドロキシエチル、3-モルホリノプロピオン酸2-アセトキシエチル、3-(1-ピロリジニル) プロピオン酸2-オキソテトラヒドロフラン-3-イル、3-モルホリノプロピオン酸テトラヒドロフルフリル、3-ビペリジノプロピオン酸グリシジル、3-モルホリノプロピオン酸2-メトキシエチル、3-(1-ピロリジニル) プロピオン酸2-(2-メトキシエトキシ) エチル、3-モルホリノプロピオン酸ブチル、3-ビペリジノプロピオン酸シクロヘキシル、 α -(1-ピロリジニル) メチル- γ -ブチロラクトン、 β -ビペリジノ- γ -ブチロラクトン、 β -モルホリノ- δ -バレロラクトン、1-ピロリジニル酢酸メチル、ビペリジノ酢酸メチル、モルホリノ酢酸メチル、チオモルホリノ酢酸メチル、1-ピロリジニル酢酸エチル、モルホリノ酢酸2-メトキシエチルで挙げることができる。

【0082】更に、下記一般式(14)~(17)で表されるシアノ基を含む塩基化合物を添加することができる

【0083】

【化24】



(式中、 R^{39} 、 R^{48} 、及び h は前述の通り、 R^{49} 及び R^{50} は同一又は異種の炭素数1~4の直鎖状、分岐状のアルキレン基である。)

【0084】シアノ基を含む塩基は、具体的には3-

(ジエチルアミノ) プロピオノニトリル、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-3-アミノプロピオノニトリル、N, N-ビス(2-アセトキシエチル)-3-アミノプロピオノニトリル、N, N-ビス(2-ホルミルオキシエチル)-3-アミノプロピオノニトリル、N, N-ビス(2-メトキシエチル)-3-アミノプロピオノニトリル、N, N-ビス[2-(メトキシメトキシ)エチル]-3-アミノプロピオノニトリル、N-(2-シアノエチル)-N-(2-メトキシエチル)-3-アミノプロピオン酸メチル、N-(2-シアノエチル)-N-(2-ヒドロキシエチル)-3-アミノプロピオン酸メチル、N-(2-アセトキシエチル)-N-(2-シアノエチル)-3-アミノプロピオン酸メチル、N-(2-シアノエチル)-N-エチル-3-アミノプロピオノニトリル、N-(2-シアノエチル)-N-(2-ヒドロキシエチル)-3-アミノプロピオノニトリル、N-(2-アセトキシエチル)-N-(2-シアノエチル)-3-アミノプロピオノニトリル、N-(2-シアノエチル)-N-(2-ホルミルオキシエチル)-3-アミノプロピオノニトリル、N-(2-シアノエチル)-N-(2-メトキシエチル)-3-アミノプロピオノニトリル、N-(2-シアノエチル)-N-[2-(メトキシメトキシ)エチル]-3-アミノプロピオノニトリル、N-(2-シアノエチル)-N-(3-ヒドロキシ-1-プロピル)-3-アミノプロピオノニトリル、N-(3-アセトキシ-1-プロピル)-N-(2-シアノエチル)-3-アミノプロピオノニトリル、N-(2-シアノエチル)-N-(3-ホルミルオキシ-1-プロピル)-3-アミノプロピオノニトリル、N-(2-シアノエチル)-N-テトラヒドロフルフリル-3-アミノプロピオノニトリル、N, N-ビス(2-シアノエチル)-3-アミノプロピオノニトリル、ジエチルアミノアセトニトリル、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)アミノアセトニトリル、N, N-ビス(2-アセトキシエチル)アミノアセトニトリル、N, N-ビス(2-ホルミルオキシエチル)アミノアセトニトリル、N, N-ビス(2-メトキシエチル)アミノアセトニトリル、N, N-ビス[2-(メトキシメトキシ)エチル]アミノアセトニトリル、N-シアノメチル-N-(2-メトキシエチル)-3-アミノプロピオン酸メチル、N-シアノメチル-N-(2-ヒドロキシエチル)-3-アミノプロピオン酸メチル、N-(2-アセトキシエチル)-N-シアノメチル-3-アミノプロピオン酸メチル、N-シアノメチル-N-(2-ヒドロキシエチル)アミノアセトニトリル、N-(2-アセトキシエチル)-N-(シアノメチル)アミノアセトニトリル、N-シアノメチル-N-(2-ホルミルオキシエチル)アミノアセトニトリル、N-シアノメチル-N-(2-メトキシエチル)アミノアセトニトリル、N-シアノメチル-N-[2-(メトキシメトキシ)エチル]アミノ

アセトニトリル、N-(シアノメチル)-N-(3-ヒドロキシ-1-プロピル)アミノアセトニトリル、N-(3-アセトキシ-1-プロピル)-N-(シアノメチル)アミノアセトニトリル、N-シアノメチル-N-(3-ホルミルオキシ-1-プロピル)アミノアセトニトリル、N,N-ビス(シアノメチル)アミノアセトニトリル、1-ピロリジンプロピオニトリル、1-ピベリジンプロピオニトリル、4-モルホリンプロピオニトリル、1-ピロリジンアセトニトリル、1-ピベリジンアセトニトリル、4-モルホリンアセトニトリル、3-ジエチルアミノプロピオン酸シアノメチル、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-3-アミノプロピオン酸シアノメチル、N,N-ビス(2-アセトキシエチル)-3-アミノプロピオン酸シアノメチル、N,N-ビス(2-ホルミルオキシエチル)-3-アミノプロピオン酸シアノメチル、N,N-ビス(2-メトキシエチル)-3-アミノプロピオン酸シアノメチル、N,N-ビス[2-(メトキシメトキシ)エチル]-3-アミノプロピオン酸シアノメチル、3-ジエチルアミノプロピオン酸(2-シアノエチル)、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-3-アミノプロピオン酸(2-シアノエチル)、N,N-ビス(2-アセトキシエチル)-3-アミノプロピオン酸(2-シアノエチル)、N,N-ビス(2-ホルミルオキシエチル)-3-アミノプロピオン酸(2-シアノエチル)、N,N-ビス(2-メトキシエチル)-3-アミノプロピオン酸(2-シアノエチル)、N,N-ビス[2-(メトキシメトキシ)エチル]-3-アミノプロピオン酸(2-シアノエチル)、1-ピロリジンプロピオン酸シアノメチル、1-ピベリジンプロピオン酸シアノメチル、4-モルホリンプロピオン酸シアノメチル、1-ピロリジンプロピオン酸(2-シアノエチル)、1-ピベリジンプロピオン酸(2-シアノエチル)、4-モルホリンプロピオン酸(2-シアノエチル)が例示される。

【0085】なお、上記塩基性化合物は1種を単独で又は2種類以上を組み合わせ用いることができ、その配合量は全ベース樹脂100部に対して0.01~2部、特に0.01~1部が好適である。配合量が0.01部未満であると添加剤としての効果が十分に得られない場合があり、2部を超えると解像度や感度が低下する場合がある。

【0086】(E)成分の溶解阻止剤は、酸の作用によりアルカリ現像液への溶解性が変化する分子量3,000以下の化合物、特に分子量2,500以下のフェノールあるいはカルボン酸誘導体の水酸基の一部あるいは全部を酸不安定基で置換した化合物が適している。酸不安定基としては本発明に挙げられるフッ素を含むものであってもよいが、従来のフッ素を含まないものでもよい。

【0087】分子量2,500以下のフェノールあるいはカルボン酸誘導体としては、4,4'-(1-メチル

エチリデン)ビスフェノール、[1,1'-ビフェニル-4,4'-ジオール]-2,2'-メチレンビス[4-メチルフェノール]、4,4'-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)吉草酸、トリス(4'-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1,1-トリス(4'-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1,2-トリス(4'-ヒドロキシフェニル)エタン、フェノールフタレイン、チモールフタレイン、3,3'-ジフルオロ[(1,1'-ビフェニル)-4,4'-ジオール]、3,3',5,5'-テトラフルオロ[(1,1'-ビフェニル-4,4'-ジオール]、4,4'-[2,2,2-トリフルオロ-1-(トリフルオロメチル)エチリデン]ビスフェノール、4,4'-メチレンビス[2-フルオロフェノール]、2,2'-メチレンビス[4-フルオロフェノール]、4,4'-イソプロピリデンビス[2-フルオロフェノール]、シクロヘキシリデンビス[2-フルオロフェノール]、4,4'-[(4-フルオロフェニル)メチレン]ビス[2-フルオロフェノール]、4,4'-メチレンビス[2,6-ジフルオロフェノール]、4,4'-(4-フルオロフェニル)メチレンビス[2,6-ジフルオロフェノール]、2,6-ビス[(2-ヒドロキシ-5-フルオロフェニル)メチル]-4-フルオロフェノール、2,6-ビス[(4-ヒドロキシ-3-フルオロフェニル)メチル]-4-フルオロフェノール、2,4-ビス[(3-ヒドロキシ-4-ヒドロキシフェニル)メチル]-6-メチルフェノール等が挙げられ、酸に不安定な置換基としては、式(4)~(6)と同様のものが挙げられる。

【0088】好適に用いられる溶解阻止剤の具体例としては、3,3',5,5'-テトラフルオロ[(1,1'-ビフェニル)-4,4'-ジ-tert-ブトキシカルボニル]、4,4'-[2,2,2-トリフルオロ-1-(トリフルオロメチル)エチリデン]ビスフェノール-4,4'-ジ-tert-ブトキシカルボニル、ビス(4-(2'-テトラヒドロピラニルオキシ)フェニル)メタン、ビス(4-(2'-テトラヒドロフラニルオキシ)フェニル)メタン、ビス(4-tert-ブトキシフェニル)メタン、ビス(4-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)メタン、ビス(4-(1'-エトキシエトキシ)フェニル)メタン、ビス(4-(1'-エトキシプロピルオキシ)フェニル)メタン、2,2-ビス(4'-(2'-テトラヒドロピラニルオキシ))プロパン、2,2-ビス(4'-(2'-テトラヒドロフラニルオキシ)フェニル)プロパン、2,2-ビス(4'-tert-ブトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4'-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-tert-ブトキシカルボニル)プロパン、2,2-ビス(4'-メチルオキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4'

- (1' - エトキシエトキシ) フェニル) プロパン、
 2, 2-ビス (4' - (1' - エトキシプロピルオキ
 シ) フェニル) プロパン、4, 4-ビス (4' -
 (2' - テトラヒドロピラニルオキシ) フェニル) 吉
 草酸tert-ブチル、4, 4-ビス (4' - (2' -
 テトラヒドロフラニルオキシ) フェニル) 吉草酸te
 rt-ブチル、4, 4-ビス (4' - tert-ブトキ
 シフェニル) 吉草酸tert-ブチル、4, 4-ビス
 (4-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)
 吉草酸tert-ブチル、4, 4-ビス (4' - tert
 -ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル) 吉草酸
 tert-ブチル、4, 4-ビス (4' - (1' - エ
 トキシエトキシ) フェニル) 吉草酸tert-ブチル、
 4, 4-ビス (4' - (1' - エトキシプロピルオキ
 シ) フェニル) 吉草酸tert-ブチル、トリス (4-
 (2' - テトラヒドロピラニルオキシ) フェニル) メタ
 ン、トリス (4- (2' - テトラヒドロフラニルオキ
 シ) フェニル) メタン、トリス (4-tert-ブトキ
 シフェニル) メタン、トリス (4-tert-ブトキシ
 カルボニルオキシフェニル) メタン、トリス (4-te
 rt-ブトキシカルボニルオキシメチルフェニル) メタ
 ン、トリス (4- (1' - エトキシエトキシ) フェニ
 ル) メタン、トリス (4- (1' - エトキシプロピルオ
 キシ) フェニル) メタン、1, 1, 2-トリス (4' -
 (2' - テトラヒドロピラニルオキシ) フェニル) エタ
 ン、1, 1, 2-トリス (4' - (2' - テトラヒ
 ドロフラニルオキシ) フェニル) エタン、1, 1, 2-
 トリス (4' - tert-ブトキシフェニル) エタン、
 1, 1, 2-トリス (4' - tert-ブトキシカルボ
 ニルオキシフェニル) エタン、1, 1, 2-トリス
 (4' - tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフ
 ェニル) エタン、1, 1, 2-トリス (4' - (1' -
 エトキシエトキシ) フェニル) エタン、1, 1, 2-ト
 リス (4' - (1' - エトキシプロピルオキシ) フェニ
 ル) エタン、2-トリフルオロメチルベンゼンカルボン
 酸1, 1-tert-ブチル、2-トリフルオロメチル
 シクロヘキサンカルボン酸tert-ブチル、デカヒド
 ロナフタレン-2, 6-ジカルボン酸tert-ブチ
 ル、コール酸tert-ブチル、デオキシコール酸te
 rt-ブチル、アダマンタンカルボン酸tert-ブチ
 ル、アダマンタン酢酸tert-ブチル、1, 1'-ビ
 シクロヘキシル-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン
 酸テトラtert-ブチル等が挙げられる。

【0089】本発明のレジスト材料中における溶解阻止
 剤の添加量としては、レジスト材料中のベース樹脂10
 0部に対して20部以下、好ましくは15部以下であ
 る。20部より多いとモノマー成分が増えるためレジス
 ト材料の耐熱性が低下する。

【0090】本発明のレジスト材料には、上記成分以外
 に任意成分として塗布性を向上させるために慣用されて

いる界面活性剤を添加することができる。なお、任意成
 分の添加量は、本発明の効果を妨げない範囲で通常量と
 することができる。

【0091】ここで、界面活性剤としては非イオン性の
 ものが好ましく、パーフルオロアルキルポリオキシエチ
 レンエタノール、フッ素化アルキルエステル、パーフル
 オロアルキルアミンオキサライド、パーフルオロアルキル
 EO付加物、含フッ素オルガノシロキサン系化合物等が
 挙げられる。例えばフロラード「FC-430」、「F
 C-431」（いずれも住友スリーエム（株）製）、サー
 フロン「S-141」、「S-145」（いずれも旭
 硝子（株）製）、ユニダイン「DS-401」、「DS
 -403」、「DS-451」（いずれもダイキン工業
 （株）製）、メガファック「F-8151」（大日本イ
 ンキ工業（株）製）、「X-70-092」、「X-7
 0-093」（いずれも信越化学工業（株）製）等を挙
 げることができる。好ましくは、フロラード「FC-4
 30」（住友スリーエム（株）製）、「X-70-09
 3」（信越化学工業（株）製）が挙げられる。

【0092】本発明のレジスト材料を使用してパターン
 を形成するには、公知のリソグラフィ技術を採用して
 行うことができる。例えばシリコンウエハー等の基板上
 にスピンコーティング等の手法で膜厚が0.1~1.0
 μmとなるように塗布し、これをホットプレート上で6
 0~200℃、10秒~10分間、好ましくは80~1
 50℃、30秒~5分間プリバークする。次いで目的の
 パターンを形成するためのマスクを上記のレジスト膜上
 にかざし、遠紫外線、エキシマレーザー、X線等の高エ
 ネルギー線もしくは電子線を露光量1~200mJ/c
 m²程度、好ましくは10~100mJ/cm²程度とな
 るように照射した後、ホットプレート上で60~150
 °C、10秒~5分間、好ましくは80~130°C、30
 秒~3分間ポストエクスポージャーバーク（PEB）す
 る。更に、0.1~5%、好ましくは2~3%のテトラ
 メチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）等のアル
 カリ水溶液の現像液を用い、10秒~3分間、好ましく
 は30秒~2分間、浸漬（dip）法、バドル（pud
 dle）法、スプレー（spray）法等の常法により
 現像することにより基板上に目的のパターンが形成され
 る。なお、本発明材料は、特に高エネルギー線の中でも
 254~120nmの遠紫外線又はレーザー、特に19
 3nmのArF、157nmのF₂、146nmのK
 r₂、134nmのKrAr、126nmのAr₂等のレ
 ーザー、X線及び電子線による微細パターンニングに最
 適である。また、上記範囲を上限及び下限から外れる場
 合は、目的のパターンを得ることができない場合があ
 る。

【0093】

【発明の効果】本発明のレジスト材料は、高エネルギー
 線に感応し、200nm以下、特に170nm以下の波

長における感度が優れているうえに、含フッ素脂環式ユニットの導入によりレジストの透明性が向上し、それと同時に優れたプラズマエッチング耐性を有する。従って、本発明のレジスト材料は、これらの特性により、特にF₂レーザーの露光波長での吸収が小さいレジスト材料となり得るもので、微細でしかも基板に対して垂直なパターンを容易に形成でき、このため超LSI製造用の微細パターン形成材料として好適である。

【0094】

【実施例】以下、合成例及び実施例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に制限されるものではない。

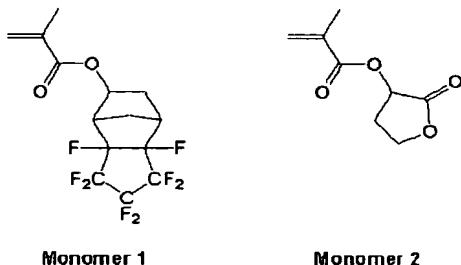
【0095】[合成例1] 下記モノマー1、メタクリル酸(2-エチルアダマンチル)及び下記モノマー2の共重合(4:4:2)

500mLのフラスコ中で26.2gの下記モノマー1と17.9gのメタクリル酸(2-エチルアダマンチル)、6.1gの下記モノマー2をトルエン100mLに溶解させ、十分に系中の酸素を除去した後、開始剤AIBNを0.34g仕込み、60℃まで昇温して24時間重合反応を行った。

【0096】得られたポリマーを精製するために、反応混合物をヘキサンに注ぎ、得られた重合体を沈澱させた。更に得られたポリマーをテトラヒドロフランに溶かし、ヘキサン10L中に注いでポリマーを沈澱させる操作を二回繰り返した後、重合体を分離し、乾燥させた。このようにして得られた35.2gの白色重合体は光散乱法により重量平均分子量が14,000であり、GPC溶出曲線より分散度(=Mw/Mn)が1.4の重合体であることが確認できた。得られたポリマーは¹H-NMRの測定結果より、モノマー1とメタクリル酸(2-エチルアダマンチル)とモノマー2を41:39:20の比で含むものであることがわかった。

【0097】

【化25】



【0098】[合成例2] モノマー1、メタクリル酸(2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロベンチル)、メタクリル酸(2-エチルアダマンチル)及びモノマー2の共重合(4:2:3:1)

500mLのフラスコ中で24.6gのモノマー1、10.1gのメタクリル酸(2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロベンチル)、12.6gのメ

クリル酸(2-エチルアダマンチル)、2.9gの下記モノマー2をトルエン100mLに溶解させ、十分に系中の酸素を除去した後、開始剤AIBNを0.32g仕込み、60℃まで昇温して24時間重合反応を行った。

【0099】得られたポリマーを精製するために、反応混合物をヘキサンに注ぎ、得られた重合体を沈澱させた。更に得られたポリマーをテトラヒドロフランに溶かし、ヘキサン10L中に注いでポリマーを沈澱させる操作を二回繰り返した後、重合体を分離し、乾燥させた。このようにして得られた32.3gの白色重合体は光散乱法により重量平均分子量が13,000であり、GPC溶出曲線より分散度(=Mw/Mn)が1.4の重合体であることが確認できた。得られたポリマーは¹H-NMRの測定結果より、モノマー1、メタクリル酸(2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロベンチル)、メタクリル酸(2-エチルアダマンチル)及びモノマー2を39:20:31:10の比で含むものであることがわかった。

【0100】[合成例3] モノマー1、メタクリル酸(2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロベンチル)、メタクリル酸(2-エチルアダマンチル)及びモノマー2の共重合(3.5:1.5:3:2)

500mLのフラスコ中で22.8gのモノマー1、8.0gのメタクリル酸(2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロベンチル)、13.3gのメタクリル酸(2-エチルアダマンチル)、6.1gのモノマー2をトルエン100mLに溶解させ、十分に系中の酸素を除去した後、開始剤AIBNを0.34g仕込み、60℃まで昇温して24時間重合反応を行った。

【0101】得られたポリマーを精製するために、反応混合物をヘキサンに注ぎ、得られた重合体を沈澱させた。更に得られたポリマーをテトラヒドロフランに溶かし、ヘキサン10L中に注いでポリマーを沈澱させる操作を二回繰り返した後、重合体を分離し、乾燥させた。このようにして得られた34.3gの白色重合体は光散乱法により重量平均分子量が14,000であり、GPC溶出曲線より分散度(=Mw/Mn)が1.5の重合体であることが確認できた。得られたポリマーは¹H-NMRの測定結果より、モノマー1、メタクリル酸(2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロベンチル)、メタクリル酸(2-エチルアダマンチル)及びモノマー2を33:16:31:20の比で含むものであることがわかった。

【0102】[合成例4] 下記モノマー3、メタクリル酸(2-エチルアダマンチル)及びモノマー2の共重合反応(4.5:4:1.5)

500mLのフラスコ中で下記モノマー3を13.0g、メタクリル酸(2-エチルアダマンチル)を5.6g、モノマー2を1.4gトルエン100mLに溶解させ、十分に系中の酸素を除去した後、開始剤のAIBN

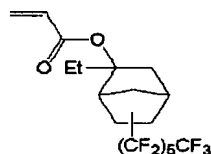
41

を0.28g仕込み、60℃まで昇温して24時間重合反応を行った。得られたポリマーを精製するために、反応混合物をメタノール中に注ぎ、得られた重合体を沈澱させた。

【0103】更に得られたポリマーをテトラヒドロフランに溶かし、メタノール5L中に注いでポリマーを沈澱させる操作を二回繰り返した後、重合体を分離し、乾燥させた。このようにして得られた14.0gの白色重合体は光散乱法により重量平均分子量が8,500であり、GPC溶出曲線より分散度(=Mw/Mn)が1.7の重合体であることが確認できた。また、¹H-NMRの結果により、得られたポリマーはモノマー3、メタクリル酸(2-エチルアダマンチル)及びモノマー2を45:37:18の比で含むものであることがわかった。

【0104】

【化26】



Monomer 3

【0105】【合成例5】下記モノマー4、メタクリル酸(2-エチルアダマンチル)、及びモノマー2の共重合反応(4.5:4:1.5)

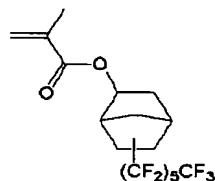
500mLのフラスコ中で下記モノマー4を12.8g、メタクリル酸(2-エチルアダマンチル)を5.7g、モノマー2を1.5gトルエン100mLに溶解させ、十分に系中の酸素を除去した後、開始剤のAIBNを0.28g仕込み、60℃まで昇温して24時間重合反応を行った。得られたポリマーを精製するために、反応混合物をメタノール中に注ぎ、得られた重合体を沈澱させた。

【0106】更に得られたポリマーをテトラヒドロフランに溶かし、メタノール5L中に注いでポリマーを沈澱させる操作を二回繰り返した後、重合体を分離し、乾燥させた。このようにして得られた14.3gの白色重合体は光散乱法により重量平均分子量が8,900であり、GPC溶出曲線より分散度(=Mw/Mn)が1.8の重合体であることが確認できた。また、¹H-NMRの結果により、得られたポリマーはモノマー4、メタクリル酸(2-エチルアダマンチル)及びモノマー2を44:42:14の比で含むものであることがわかった。

【0107】

【化27】

42



Monomer 4

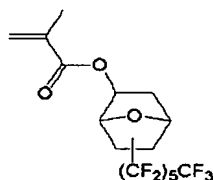
【0108】【合成例6】下記モノマー5、メタクリル酸(2-エチルアダマンチル)及びモノマー2の共重合反応(4.5:4:1.5)

500mLのフラスコ中で下記モノマー5を12.9g、メタクリル酸(2-エチルアダマンチル)を5.7g、モノマー2を1.5gトルエン100mLに溶解させ、十分に系中の酸素を除去した後、開始剤のAIBNを0.28g仕込み、60℃まで昇温して24時間重合反応を行った。得られたポリマーを精製するために、反応混合物をメタノール中に注ぎ、得られた重合体を沈澱させた。

【0109】更に得られたポリマーをテトラヒドロフランに溶かし、メタノール5L中に注いでポリマーを沈澱させる操作を二回繰り返した後、重合体を分離し、乾燥させた。このようにして得られた13.2gの白色重合体は光散乱法により重量平均分子量が8,100であり、GPC溶出曲線より分散度(=Mw/Mn)が1.6の重合体であることが確認できた。また、¹H-NMRの結果により、得られたポリマーはモノマー5、メタクリル酸(2-エチルアダマンチル)及びモノマー2を44:37:19の比で含むものであることがわかった。

【0110】

【化28】



Monomer 5

【0111】【合成例7】モノマー4、メタクリル酸(1-エチルシクロペンチル)及びモノマー2の共重合反応(4.5:4:1.5)

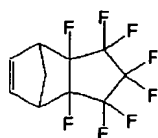
500mLのフラスコ中でモノマー4を13.9g、メタクリル酸(1-エチルシクロペンチル)を4.5g、モノマー2を1.6gトルエン100mLに溶解させ、十分に系中の酸素を除去した後、開始剤のAIBNを0.31g仕込み、60℃まで昇温して24時間重合反応を行った。得られたポリマーを精製するために、反応混合物をメタノール中に注ぎ、得られた重合体を沈澱させた。

【0112】更に得られたポリマーをテトラヒドロフラ

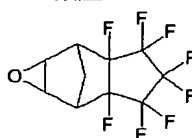
ンに溶かし、メタノール5 L中に注いでポリマーを沈澱させる操作を二回繰り返した後、重合体を分離し、乾燥させた。このようにして得られた13.9 gの白色重合体は光散乱法により重量平均分子量が8,200であり、GPC溶出曲線より分散度(=Mw/Mn)が1.59の重合体であることが確認できた。また、¹H-NMRの結果により、得られたポリマーはモノマー4、メタクリル酸(1-エチルシクロペンチル)及びモノマー2を42:40:18の比で含むものであることがわかった。

【0113】[参考例1]上記モノマー1の合成
窒素気流下、容量2 LのSUSオートクレーブに747 gのオクタフルオロシクロペンテン及び74 gのシクロペンタジエンを仕込んで容器を密封し、170℃まで加熱し72時間温度を維持した。氷冷し内圧を下げた後、内容物を2 Lなす型フラスコに移して減圧蒸留を行い、193 gの下記化合物(18)を得た。

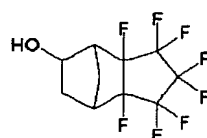
【0114】窒素雰囲気下、2 Lのなす型フラスコに得られた化合物(18)の100 gと1.2 Lのジクロロメタンを加えた。続いて室温でm-クロロ過安息香酸266 gを加え、室温で48時間攪拌した。次に亜硫酸水素ナトリウム水溶液を室温で滴下し過剰の試薬を分解後、大過剰の酢酸エチルで希釈し、0.5 N水酸化ナトリウム水溶液、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、イオン交換水、飽和食塩水で洗浄した。得られた有機層を適量の硫酸マグネシウムで乾燥し、エバポレーターにて減圧*



(18)



(19)



(20)

【0118】[参考例2]上記モノマー3、モノマー4及びモノマー5の合成

窒素気流下、容量2 LのSUSオートクレーブに19.2 gのパーフルオロヘキシルエチレン及び100 gのジシクロペンタジエンを仕込んで容器を密封し、170℃まで加熱し24時間温度を維持した。氷冷し内圧を下げた後、内容物を2 Lなす型フラスコに移して減圧蒸留を行い、109.5 gの下記化合物(21)を得た。

【0119】窒素雰囲気下、1 Lのなす型フラスコに得られた化合物(21)の80 gを入れ、130 gのトリフルオロ酢酸を少しずつ滴下し、滴下終了後に50℃で6時間反応を行った。反応終了後、室温まで冷却し、ヘキサン400 mLを添加後、有機層を水400 mLで3回洗浄した。次に有機層を2%水酸化ナトリウム水溶液400 mLで洗浄し、有機層をエバポレーターで乾固した。得られた有機物をメタノール400 mLに溶かし、炭酸カリウムを添加して室温で12時間攪拌した。エバポレーターでメタノールを除去後、有機物をエーテ

*濃縮した後シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて分離精製し、53 gの下記化合物(19)を得た。

【0115】窒素雰囲気下、2 Lなす型フラスコに化合物(19)の全量とテトラヒドロフラン1.8 Lを加えた。続いて氷冷下で水素化リチウムアルミニウム6.8 gを加え、0℃で3時間、室温で12時間攪拌した。次に多量のテトラヒドロフランで希釈した後、イオン交換水10 mLを加え室温で1時間攪拌し過剰の試薬を分解した。続いて沈澱物をシリカゲルにて濾別し、エバポレーターにて減圧濃縮した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて分離精製し、36 gの下記化合物(20)を得た。

【0116】窒素雰囲気下、1 Lなす型フラスコに化合物(20)の全量と157 mLのメタクリル酸及び1.3 gのヒドロキノンを加えた。続いて室温で18.8 gの濃硫酸を加え、60℃で5時間攪拌した。次に多量の酢酸エチルで希釈した後、適量のイオン交換水を加え有機層を抽出した。続いてこの有機層を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、イオン交換水、飽和食塩水で洗浄した。得られた有機層を硫酸マグネシウムで乾燥し、エバポレーターにて減圧濃縮した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて分離精製し、28.3 gのモノマー1を得た。

【0117】

【化29】

ル400 mLに溶かし、水400 mLで2回洗浄を行った。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥し、エバポレーター及び真空ポンプで溶媒を除去すると下記化合物(22)の粗生成物が81 g得られた。

【0120】得られた化合物(22)の全量を粗生成物のままアセトン160 gに溶かし、氷浴下でJones試薬で酸化反応を行った。30 mLのイソプロパノールを加えて過剰の試薬をクエンチ後、有機物をヘキサン300 mLに溶かし、水300 mLで洗浄した。飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水で有機層を洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥し、ヘキサンをエバポレーターで除去し、下記化合物(23)の粗生成物78 gを得た。

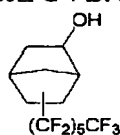
【0121】得られた化合物(23)の全量を粗生成物のままTHF80 gに溶かし、1 Lフラスコ中で別途合成したエチルマグネシウムブロマイドのTHF溶液中に氷浴下で滴下を行った。滴下終了後5時間熟成し、ヘキサン300 mLを系に添加後、飽和塩化アンモニウム水

溶液300mLを滴下した。有機層を飽和食塩水で洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥し、ヘキサンをエバポレーターで除去後に減圧蒸留を行うことにより、65gの下記化合物(24)を得た。

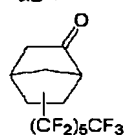
【0122】窒素雰囲気下、1Lなす型フラスコに63gの化合物(24)、14.1gのアクリル酸クロライド、120gのトルエン、0.5gのフェノチアジン及び0.5gのジメチルアミノピリジンを加えた。トリエチルアミンを17.7g滴下後、80℃で3時間熟成を行った。室温まで冷却し、エーテル300mLを投入後、水300mLを添加した。有機層を酢酸水溶液、飽*



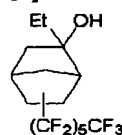
(21)



(22)



(23)



(24)



(25)

【0125】[評価例]

ポリマー透過率測定

得られたポリマー1gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)20gに十分に溶解させ、0.2μmのフィルターでろ過してポリマー溶液を調整した。比較例用ポリマーとして、分子量10,000、分散度(Mw/Mn)1.1の単分散ポリヒドロキシステレンの水酸基の30%をテトラヒドロピラニル基で置換したポリマーを用意し、これを比較例用ポリマー1とした。同様に、分子量15,000、分散度1.7のポリメチルメタクリレートと比較例用ポリマー2、メタ/バラ比40/60で分子量9,000、分散度2.5のノボラックポリマーを比較例用ポリマー3と※30

*和炭酸カリウム水溶液、飽和食塩水で洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥し、エバポレーターにて減圧濃縮した後、減圧蒸留し、59.3gのモノマー3を得た。

【0123】同様の手法を用いて、化合物(22)とメタクリル酸クロライドとの反応により、モノマー4が得られた。また、化合物(21)合成原料のジシクロペンタジエンをフランに置き換えることにより、酸素架橋の化合物(25)が得られ、上記と同様の手法を用いることにより、モノマー5が得られた。

【0124】

【化30】

※し、上記と同様の方法でポリマー溶液を調製した。

【0126】ポリマー溶液をMgF₂基板にスピンコーティングして塗布後、ホットプレートを用いて100℃で90秒間ベークし、厚さ100nmのポリマー膜をMgF₂基板上に作成した。この基板を真空紫外光度計(日本分光製、VUV-200S)に設置し、248nm、193nm、157nmにおける透過率を測定した。表1に示す測定結果より、本発明の高分子化合物を用いたレジスト材料は、F₂(157nm)の波長においても十分な透明性を確保できることがわかった。

【0127】

【表1】

ポリマー	透過率(%) 248nm	透過率(%) 193nm	透過率(%) 157nm
合成例1ポリマー	92	85	39
合成例2ポリマー	92	86	40
合成例3ポリマー	92	84	36
合成例4ポリマー	90	90	45
合成例5ポリマー	90	88	46
合成例6ポリマー	90	87	43
合成例7ポリマー	89	89	42
比較例1ポリマー	90	5	15
比較例2ポリマー	91	80	12
比較例3ポリマー	82	6	17

【0128】レジスト調製及び露光

上記ポリマー及び下記に示す成分を表2に示す量で用いて常法によりレジスト液を調製した。次に、DUV-30(Brewer Science社製)を55nmの膜厚で製膜したシリコンウエハー上に得られたレジスト液をスピンコーティング後、ホットプレートを用いて1

00℃で90秒間ベークし、レジストの厚みを200nmの厚さにした。これにF₂レーザー(リソテック社、VUVES)で露光量を変化させながら露光し、露光後直ちに120℃で90秒間ベークし、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液で60秒間現像を行って、露光量と残膜率の関係を求めた。膜厚が

0になった露光量をE t hとして、レジストの感度を求めた。その結果を表2に示す。

【0129】VUVES露光の結果、本発明の高分子化合物を用いたレジスト材料は露光量の増大に従って膜厚*

*が減少し、ポジ型レジストの特性を示すことがわかった。

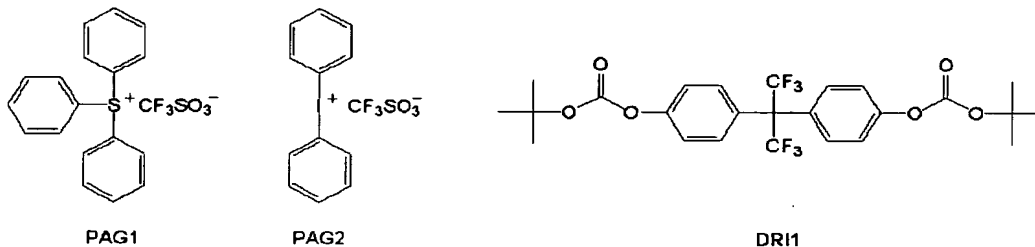
【0130】

【表2】

ポリマー (重量部)	酸発生剤 (重量部)	塩基性化合物 (重量部)	溶解阻止剤 (重量部)	溶媒 (重量部)	E t h感度 (mJ/cm ²)
合成例1 (100)	PAG1 (2)	トリブチルアミン (0.1)	—	PGMEA (1,000)	45
合成例2 (100)	PAG1 (2)	トリブチルアミン (0.1)	—	PGMEA (1,000)	23
合成例3 (100)	PAG1 (2)	トリブチルアミン (0.1)	—	PGMEA (1,000)	33
合成例1 (100)	PAG1 (2)	トリブチルアミン (0.1)	DRI1(10)	PGMEA (1,000)	40
合成例1 (100)	PAG2 (2)	トリブチルアミン (0.1)	—	PGMEA (1,000)	35
合成例1 (100)	PAG1 (2)	トリブチルアミン (0.1)	—	PGMEA (1,000)	38
合成例4 (100)	PAG1 (2)	トリブチルアミン (0.1)	—	PGMEA (1,000)	25
合成例5 (100)	PAG1 (2)	トリブチルアミン (0.1)	—	PGMEA (1,000)	22
合成例6 (100)	PAG1 (2)	トリブチルアミン (0.1)	—	PGMEA (1,000)	18
合成例7 (100)	PAG1 (2)	トリブチルアミン (0.1)	—	PGMEA (1,000)	22
合成例4 (100)	PAG1 (2)	トリブチルアミン (0.1)	DRI1(10)	PGMEA (1,000)	22
合成例4 (100)	PAG2 (2)	トリブチルアミン (0.1)	—	PGMEA (1,000)	18
合成例4 (100)	PAG1 (2)	トリブチルアミン (0.1)	—	PGMEA (1,000)	26

【0131】

※ ※ 【化31】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード (参考)

G 0 3 F 7/039

6 0 1

G 0 3 F 7/039

6 0 1

H 0 1 L 21/027

H 0 1 L 21/30

5 0 2 R

(72)発明者 原田 裕次

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1
信越化学工業株式会社新機能材料技術研究
所内

(72)発明者 畠山 潤

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1
信越化学工業株式会社新機能材料技術研究
所内

(72)発明者 渡辺 淳

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1
信越化学工業株式会社新機能材料技術研究
所内

(72)発明者 河合 義夫

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1
信越化学工業株式会社新機能材料技術研究
所内

(72)発明者 笹子 勝

大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 遠藤 政孝
大阪府門真市大字門真1006番地
(72)発明者 岸村 眞治
大阪府門真市大字門真1006番地
(72)発明者 大谷 充孝
埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラ
ル硝子株式会社化学研究所内
(72)発明者 宮澤 覚
埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラ
ル硝子株式会社化学研究所内

(72)発明者 堤 憲太郎
埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラ
ル硝子株式会社化学研究所内
(72)発明者 前田 一彦
東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1
セントラル硝子株式会社内
Fターム(参考) 2H025 AA01 AA09 AB16 AC04 AC08
AD03 BE00 BE10 BG00 CB08
CB14 CB25 CB41 CB55 CB56
CC03 FA17
4J032 BA02 BA07 BB01 BB03 CA32
CA34 CB01 CB03 CC03
4J100 AL08P AL08Q AL08R BB07P
BB17P BB18P BC03Q BC08P
BC09Q BC12P BC53P BC53R